



**Lígia Vanessa Lopes
Venâncio**

**Desenvolvimento de um sensor de massa para
sulfato em águas de consumo**



**Lígia Vanessa Lopes
Venâncio**

**Desenvolvimento de um sensor de massa para
sulfato em águas de consumo**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Pedro Miguel Dimas Neves Domingues

professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes

professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Elvira Maria Mendes Sardão Monteiro Gaspar

professora auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Esta tese de mestrado marca o fim de uma importante etapa na minha vida, alcançada com o apoio de muitas pessoas que me acompanharam ao longo deste percurso.

Quero deixar aqui o meu agradecimento à Doutora Maria Teresa Gomes pela orientação, dedicação e esforço constantes demonstrados ao longo deste trabalho.

Ao Doutor João Oliveira pela disponibilidade revelada de todas as vezes que solicitei ajuda.

Ao Doutor João Tomé e Doutora Andreia Farinha por terem sido tão prestáveis sempre que lhes pedi auxílio nas minhas dúvidas sobre química orgânica e à Doutora Marta Veríssimo pelas preciosas dicas que foram essenciais para alcançar os objectivos propostos.

Aos colegas do laboratório, com quem partilhei árduos meses de trabalho, pelo companheirismo, espírito de entreajuda, bom ambiente e momentos de descontração, com especial destaque para o Nuno Valente e a Sara Oliveira pelo apoio incondicional.

Ao João Matos pelas soluções sugeridas sempre que surgiam novos problemas e dúvidas ao longo da tese.

Ao Micael Capitão, Pedro Lourenço e Mauro Santos, com quem partilhei os bons e maus momentos ao longo deste ano, deixo o meu profundo agradecimento pela amizade, compreensão e paciência, por terem acreditado sempre que eu conseguiria atingir esta meta.

Aos restantes colegas e amigos que sempre me motivaram, muito obrigada.

Por fim, e mais importante, agradeço aos meus pais e aos meus irmãos pelo que sou hoje e por me terem permitido chegar até aqui. Sem eles, nada disto faria sentido.

palavras-chave

Microbalança de cristais de quartzo, ftalocianinas, cristais piezoelétricos de quartzo, água mineral, sulfato, cloreto.

resumo

Este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de um sensor químico de massa para a quantificação do anião sulfato em amostras de água para consumo. O sensor era baseado na utilização de um cristal piezoelétrico de quartzo.

Do revestimento aplicado no cristal dependem a sensibilidade e selectividade do sensor. O 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil)ftalocianinato de zinco (II) foi seleccionado por apresentar forte afinidade para aniões e elevada selectividade ao sulfato.

Utilizando a técnica de injeção em fluxo, o sensor demonstrou levar aproximadamente 45s a dar uma resposta e 55s a recuperar a frequência inicial, com um caudal de 0,9 mL min⁻¹.

O cristal, tendo um revestimento que correspondia a um decréscimo de frequência de 23,5 kHz, apresentou uma zona de calibração linear entre $2,018 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ e $2,002 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, com uma sensibilidade de 85678 Hz dm³ mol⁻¹, que permite detectar concentrações de sulfato a partir de $4,240 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³, e um tempo de vida útil de 5 semanas.

Foram determinados os coeficientes de selectividade para o anião sulfato, com o método do “Interferente Fixo” recomendado pela IUPAC, relativamente a diversos aniões interferentes, obtendo-se a seguinte ordem: formato < fosfato < acetato < iodeto < fluoreto < nitrato < cloreto < sulfito < brometo < hidrogenocarbonato < sulfato.

O mesmo sensor foi usado na quantificação dos cloretos das águas, após eliminação dos iões sulfato.

De acordo com os resultados das análises de oito águas de mesa, concluiu-se que os valores constantes do rótulo para as concentrações de sulfato e cloreto estão, para todas as amostras, compreendidos no intervalo de confiança em torno da média ($\alpha=0,05$) obtida com o sensor. Também se compararam os valores obtidos com o sensor com os valores obtidos por técnicas volumétricas e concluiu-se que não se pode dizer que um dos métodos conduz a resultados mais precisos do que o outro, para o sulfato, mas que os valores obtidos por volumetria foram sistematicamente inferiores aos do rótulo e inferiores aos do sensor.

Relativamente ao cloreto, pode dizer-se que as análises por volumetria conduzem a resultados mais precisos do que as análises pelo sensor de massa, mas menos concordantes com os valores que constam do rótulo das amostras.

keywords

Quartz crystal microbalance, phthalocyanines, piezoelectric quartz crystals, mineral water sulfate, chloride.

abstract

The aim of this work was to develop a chemical sensor for measuring the concentration of sulphate anion in drinking water. The sensor was based on a coated piezoelectric quartz crystal.

Sensitivity and selectivity of the sensor are dictated by the coating applied onto the piezoelectric crystal. The 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-(N-tosyl)phthalocyaninato zinc (II) was selected for coating because it has a strong affinity to anions and a selectivity to sulfate.

Using flow injection and a flow rate of 0.9 mL min^{-1} , the sensor has showed to take about 45s to respond and 55s to recover till the initial frequency,

The crystal with a coating that corresponded to a decrease of frequency of 23.5 kHz showed a linear calibration range between $2.018 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ and $2.002 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ with a sensitivity of $85.678 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Detection limit for sulfate was $4.240 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ and the sensor showed a lifetime of 5 weeks.

Selectivity coefficients for the sulphate anion were determined by the "Fixed Interference", which has been recommended by IUPAC. Selectivity coefficients followed the order: formate < phosphate < acetate < iodide < fluoride < nitrate < chloride < sulphite < bromide < bicarbonate < sulphate.

The same sensor was used to determine chloride concentrations in the water samples after sulphate elimination.

The results of the analysis of eight waters performed by the new sensor, it was concluded that agree with the label values in bottles for concentrations of sulphate and chloride. The label values were within the confidence interval around the mean ($\alpha=0.05$) obtained with the sensor for all samples. The concentration values obtained with the sensor were also compared with the values obtained by volumetric techniques. It was concluded that neither of the techniques lead to more precise results than the other, regarding to sulphate analysis, but that the values obtained by titrimetry were systematically lower than the ones in label and the ones obtained with the sensor.

For chloride, it can be said that volumetric analysis lead to more precise results than the analysis by the mass sensor, but results were less consistent with the values listed on the label of the bottles.

Índice geral

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. A ÁGUA	5
2.1. ÁGUAS MINERAIS: CLASSIFICAÇÃO E IMPORTÂNCIA	8
2.1.1. ÁGUAS SULFATADAS	9
3. IÃO SULFATO - IMPORTÂNCIA	11
3.1. MÉTODOS DE ANÁLISE DO IÃO SULFATO EM ÁGUA	14
3.1.1. CROMATOGRAFIA IÓNICA	14
3.1.2. ELÉCTRODOS SELECTIVOS.....	15
3.1.3. VOLUMETRIA	16
3.1.4. TURBIDIMETRIA	17
3.1.5. SENSORES DE MASSA BASEADOS EM CRISTAIS PIEZOELÉCTRICOS.....	19
4. SENSORES QUÍMICOS DE MASSA	21
4.1. PIEZOELECTRICIDADE	23
4.2. REVESTIMENTO DO CRISTAL DE QUARTZO – CRITÉRIOS PARA A SUA ESCOLHA.....	26
5. O SENSOR.....	27
5.1. ESCOLHA DO REVESTIMENTO	29
6. REAGENTES, AMOSTRAS, MONTAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	31
6.1. REAGENTES E AMOSTRAS	33
6.1.1. REAGENTES	33
6.1.2. AMOSTRAS.....	34
6.2. MATERIAIS	34
6.3. MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE, POR FIA, UTILIZANDO O SENSOR.....	35
6.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
6.4.1. ANÁLISE POR INJECCÃO EM FLUXO.....	36
6.4.2. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO	36
6.4.3. ESTUDO DOS ANIÕES INTERFERENTES	38
6.4.4. ESTUDO DO PH	38
7. ANÁLISE DE SULFATO E CLORETO EM ÁGUAS DE CONSUMO	39
7.1. ANÁLISES UTILIZANDO O SENSOR.....	41
7.1.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA SULFATOS E CLORETOS	41
7.1.2. ANÁLISE DE CLORETOS USANDO O SENSOR	41
7.1.3. ANÁLISE DE SULFATOS USANDO O SENSOR	42
7.2. ANÁLISES POR VOLUMETRIA.....	43
7.2.1. ANÁLISE DE CLORETOS POR VOLUMETRIA	43
7.2.2. ANÁLISE DE SULFATOS POR VOLUMETRIA	43
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
8.1. REVERSIBILIDADE, SENSIBILIDADE E SELECTIVIDADE DO SENSOR	47
8.1.1. REVERSIBILIDADE DO SENSOR	47

8.1.2. ZONA LINEAR DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR E SENSIBILIDADE.....	48
8.1.3. ESTUDO DA ESTABILIDADE DO SENSOR AO LONGO DO TEMPO.....	50
8.1.4. SELECTIVIDADE	52
8.2. ESTUDO DO PH	54
8.3. SELECÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE PARA O SULFATO, USANDO O SENSOR	55
8.4. AVALIAÇÃO DA EXACTIDÃO E PRECISÃO DO SENSOR.....	59
8.4.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS ÁGUAS PELO SENSOR E POR VOLUMETRIA.....	59
8.4.2. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO SENSOR, POR VOLUMETRIA E CONSTANTES DO RÓTULO.....	75
9. CONCLUSÕES.....	85
10. REFERÊNCIAS.....	89

Índice de figuras

Figura 1 – Estrutura dos aminoácidos cisteína (a), metionina (b) e taurina (c).....	13
Figura 2 - Representação esquemática de um cristal de quartzo com eléctrodos de ouro.	24
Figura 3 – Estrutura do 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil)ftalocianinato de zinco (II).	30
Figura 4 – Amostras de água usadas no presente trabalho.....	34
Figura 5 - Representação esquemática usada na análise por injeção em fluxo utilizando uma microbalança de cristais de quartzo. Legenda: 1. Frequencímetro Leader LDC-823A; 2. Fonte de alimentação Averium; 3. Oscilador LCM; 4. Célula com cristal piezoeléctrico de quartzo; 5. Regulador de pressão; 6. Serpentina de 0,5 mL; 7. Porta de injeção; 8. Garrafa com água Milli-Q; 9. Garrafa pressurizada de azoto.	35
Figura 6 – Spin coater Delta 10TT, usado para aplicar o revestimento no cristal piezoeléctrico.	37
Figura 7 – Variação da frequência do cristal piezoeléctrico ao longo do tempo, antes e depois da injeção de um padrão de $5,050 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de sulfato.	47
Figura 8 – Curva de calibração para o anião sulfato.	49
Figura 9 – Recta de calibração para o anião sulfato na zona linear de resposta.....	50
Figura 10 - Rectas de calibração para o anião sulfato obtidas ao longo de 5 semanas.	51
Figura 11 - Coeficientes de selectividade da $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ para os aniões estudados..	53
Figura 12 – Concentrações de sulfato calculadas pelo sensor de massa vs concentrações indicadas no rótulo.	78
Figura 13 - Concentrações de sulfato calculadas por volumetria vs concentrações indicadas no rótulo.	78
Figura 14 – Concentrações de cloreto calculadas pelo sensor de massa vs concentrações indicadas no rótulo.	82
Figura 15 - Concentrações de cloreto calculadas por volumetria vs concentrações indicadas no rótulo.	82

Índice de tabelas

Tabela 1 – Valores de variação de frequências para diferentes concentrações de padrões de sulfato.	48
Tabela 2 – Variações de frequência registradas para cada um dos padrões de sulfato.	51
Tabela 3 – Valores dos declives das rectas de calibração para o anião sulfato obtidas ao longo de 5 semanas.	52
Tabela 4 – Variação de frequência do padrão de sulfato $5,110 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ao pH 6,35 e respectiva variação relativa com o aumento e diminuição da concentração de H^+ .54	
Tabela 5 – Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água S. Pellegrino, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.....	56
Tabela 6 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água Castello, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.....	57
Tabela 7 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água Saskia, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.....	58
Tabela 8 – Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água S. Pellegrino: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. .	59
Tabela 9 – Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água S. Pellegrino: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.	60
Tabela 10 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Castello: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. .	61
Tabela 11 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Castello: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.	62

Tabela 12 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Saskia: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. . 63

Tabela 13 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Saskia: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 64

Tabela 14 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Acqua Panna: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. . 65

Tabela 15- Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Acqua Panna: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 66

Tabela 16 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Valtorre: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. . 67

Tabela 17 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Valtorre: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 68

Tabela 18 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Vittel: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. 69

Tabela 19 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Vittel: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 70

Tabela 20 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Castello Finna: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio. . 71

Tabela 21 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Castello Finna: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 72

Tabela 22 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Solan de Cabras: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio..... 73

Tabela 23 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Solan de Cabras: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio. 74

Tabela 24 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm, determinadas pelo sensor de massa e por volumetria, e respectivos erros nas amostras de água. 75

Tabela 25 - Quadro-resumo dos parâmetros estudados pelo teste F-Fisher e teste t bilateral e valores de $F_{\text{calculado}}$, F_{tabelado} , $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} , para as análises de sulfato. 76

Tabela 26 - Quadro-resumo dos parâmetros estudados pelo teste F-Fisher e teste t bilateral e valores de $F_{\text{calculado}}$, F_{tabelado} , $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} , para as análises de cloreto. 80

1. INTRODUÇÃO

A água é um bem essencial à vida e, como tal, a sua qualidade necessita de ser controlada.

Os aniões desempenham um papel fundamental em processos biológicos, químicos, bioquímicos, médicos e ambientais. Deste modo, o desenvolvimento de sensores selectivos para aniões é alvo de grande interesse.

O ritmo de vida do quotidiano exige-nos soluções rápidas, eficazes e económicas para os problemas com que nos deparamos diariamente e a ciência não é excepção. Cada vez mais se procuram métodos de resposta rápida mas pouco dispendiosos, quer na aquisição do equipamento, quer na sua manutenção e quanto à exigência de pessoal especializado.

Actualmente, há mais métodos desenvolvidos para cationes do que para aniões, o que exige uma aposta no desenvolvimento de sensores para estes últimos. Há eléctrodos selectivos baseados em membranas poliméricas para a maioria dos cationes e até já foram desenvolvidos sensores acústicos para iões metálicos, alguns deles baseados no mesmo tipo de membrana usado em membranas de eléctrodos selectivos para iões [1]. Apesar do desenvolvimento de eléctrodos selectivos e sensores acústicos para aniões ser mais difícil devido à carência de ionóforos lipofílicos que possam interagir selectivamente com os mesmos.

A maioria dos eléctrodos selectivos de aniões descritos na literatura é baseada nas trocas aniónicas lipofílicas, como por exemplo dos sais de amónio quaternário. Os coeficientes de selectividade desses eléctrodos de membrana estão relacionados com a capacidade de partição do anião da fase aquosa para a fase orgânica. Esses eléctrodos trocadores de aniões são conhecidos por apresentarem um padrão de selectividade de acordo com a série de Hoffmeister:



De acordo com esta série, os aniões mais hidrofílicos serão detectados com menor sensibilidade, uma vez que têm uma energia livre de Gibbs mais negativa. Assim sendo, reveste-se de particular interesse o desenvolvimento de sensores com compostos que possam interagir selectivamente com esses aniões.

Recentemente, tem sido reportada na literatura a utilização da microbalança de cristais piezoeléctricos de quartzo (QCM) na análise de aniões, nomeadamente do fluoreto. A QCM apresenta inúmeras vantagens práticas face aos eléctrodos selectivos, nomeadamente, a resposta linear com a concentração e a facilidade de construção.

Porque o sulfato é o segundo anião mais difícil para se conseguir quantificar e devido aos seus efeitos na saúde, este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de um sensor de massa para quantificar o anião sulfato em águas para consumo humano, nomeadamente águas minerais.

2. A ÁGUA

A necessidade de água, de fórmula molecular H_2O , e o seu uso constituem a base de todas as civilizações e, como tal, é um recurso precioso que a Terra fornece à Humanidade. É também o ingrediente alimentar mais comum [2]. A abundância de água no nosso planeta torna este bem dado como garantido, sem que se perceba que este deve ser preservado a qualquer custo [2-4]. Na verdade, a quase totalidade da água existente encontra-se nos oceanos e, apenas uma fracção muito pequena (cerca de 1%) de toda a água terrestre, está directamente disponível para o Homem e para os outros organismos. Alguma negligência e falta de planeamento em relação a este recurso têm posto em causa a abundância e qualidade da água. É, por isso, importante administrar de forma adequada e expedita os recursos hídricos terrestres, manter os seus reservatórios naturais e salvaguardar a sua pureza para não comprometer ainda mais o Homem e outras espécies [4].

A água tem um papel estruturante no organismo humano (55-60% em massa), em que, aproximadamente 66% desta água constitui o fluido intracelular, 33% o fluido extracelular e apenas 8% de toda a água corporal se encontra no plasma [3, 5]. Intervém em numerosos processos como a digestão, depuração renal, evolução celular e o equilíbrio iónico. Por tudo isto, é recomendado a cada indivíduo a ingestão diária de cerca de dois litros de água. A água que se consome apresenta sempre na sua constituição sais minerais e oligoelementos o que, em quantidades razoáveis, favorecem o bom funcionamento dos organismos, podendo a carência de alguns tornar outros tóxicos. Na constituição da água destacam-se, pela sua abundância, os iões bicarbonato, cloreto, sulfato, sódio, potássio, cálcio e magnésio e, em quantidades inferiores, fluoreto, fosfato e sulfureto [5, 6].

Uma classe de águas que tem vindo a ser estudada pelos seus benefícios na saúde humana são as águas minerais, pelo seu elevado teor em iões.

2.1. Águas minerais: classificação e importância

As águas minerais são caracterizadas pela sua pureza na origem, o seu teor em minerais, oligoelementos e outros constituintes, a sua conservação e propriedades curativas, reconhecidas pela Organização Mundial de Saúde (OMS), após testes clínicos e farmacológicos [3, 7-9]. De acordo com as actuais directivas da União Europeia, as águas minerais são de origem subterrânea, protegidas de contaminação e bacteriologicamente puras; apresentam uma composição química peculiar e constante e têm efeitos favoráveis sobre a saúde (Directiva 80/777/CEE) [10].

“Água mineral” não significa simplesmente “contém minerais”, visto que, as águas que circulam num meio subterrâneo e são enriquecidas com minerais por contacto com rochas não podem ser consideradas águas minerais, a menos que possuam propriedades terapêuticas.

As águas minerais têm sido utilizadas na alimentação humana, em diferentes fases da vida e durante a actividade física [11]. Tem sido demonstrado que estas águas têm uma acção terapêutica e preventiva para muitas doenças que afectam o tracto respiratório, a pele, o fígado, o intestino, o aparelho ginecológico e o sistema osteoarticular [12-16]. A ingestão de água favorece ainda a solubilidade dos alimentos no tracto digestivo e melhora a fisiologia intestinal [3, 7].

As águas podem ser classificadas, de acordo com o seu teor em resíduo seco a 180°C, como águas pouco mineralizadas (<50 mg L⁻¹), águas oligominerais (50-500 mg L⁻¹), águas medianamente mineralizadas (500-1500 mg L⁻¹) e águas fortemente mineralizadas (>1500 mg L⁻¹) [10, 17]. Atendendo ao teor em iões, as águas minerais podem ser águas bicarbonatadas, sulfatadas, salgadas ou sulfurosas. Considerando a actividade biológica destas águas, podem ser consideradas águas diuréticas, águas catárticas ou águas com propriedades anti-inflamatórias e/ou antipiréticas [3, 7].

Para o presente estudo, elegeram-se as águas sulfatadas e, portanto, seguidamente serão abordadas em detalhe.

2.1.1. Águas sulfatadas

Neste tipo de águas, o elemento predominante é o enxofre (S) sob a forma de ião sulfato (SO_4^{2-}). Todavia, é possível encontrar outros iões, como o bicarbonato, cálcio, magnésio, cloreto e arsénio, com diferentes concentrações, dependendo da origem da água [7]. A classificação de águas sulfatadas é atribuída quando a concentração de sulfato é superior a 200 mg L^{-1} [3].

A OMS não propõe nenhuma orientação relativamente ao limite máximo de sulfato nas águas para consumo humano por razões ligadas aos seus efeitos na saúde. No entanto, devido aos efeitos gastrointestinais destas águas, as directivas europeias definiram um valor limite de 250 mg L^{-1} [17]. Além do efeito gastrointestinal, caso o ião sulfato esteja presente em elevadas concentrações, este poderá ainda conferir um sabor desagradável à água [18].

A par com as terapias com banhos e lama, a hidropinia (terapia que envolve a administração de água por via oral) com água contendo enxofre também é empregada na medicina termal, especialmente pela sua acção sobre as funções hepática e gastrointestinal. No entanto, até agora, tem sido mal documentado o efeito antioxidante da ingestão de águas que contêm enxofre [19, 20].

As águas sulfatadas estimulam a motilidade intestinal e são recomendadas em casos de obstipação crónica. De facto, o sulfato actua sobre as células do sistema endocrino-parácrino e, conseqüentemente, facilita a libertação de colecistoquinina (CCK) [21].

A absorção máxima de sulfato pelo intestino é relativamente limitada. Portanto, quando ingerido em quantidades suficientes, este tem uma acção catártica. Estudos não controlados sugeriam que a ingestão de águas com a presença de sulfatos em concentrações de $500\text{-}700 \text{ mg L}^{-1}$ poderia desencadear episódios de diarreia. Devido à falta de estudos controlados, Heizer et al. [22] conduziram um ensaio com adultos saudáveis para determinar o efeito da ingestão de águas com diversos teores de sulfato.

Daí se concluiu que, a maioria dos adultos saudáveis, bebendo grandes quantidades de água com teores de sulfato de 1200 mg L^{-1} , iria notar um suave efeito laxante, sem que pudesse ser considerado um episódio de diarreia. No entanto, foi sugerido realizar o estudo com uma maior amostra da população, para determinar se alguns indivíduos serão mais sensíveis aos efeitos catárticos do sulfato na água potável.

Toussaint et al. [23, 24] demonstraram que, em ratos, a hidropinia com água de nascente sulfatada alcalina provoca uma redução acentuada dos níveis de colesterolémia devido ao aumento do metabolismo das lipoproteínas, ou seja, promove a conversão de colesterol em ácidos biliares subsequentemente secretados.

A ingestão de águas sulfatadas é contra-indicada caso haja doenças do foro digestivo ou lesões ulcerativas [3].

3. IÃO SULFATO - IMPORTÂNCIA

O enxofre, tal como o oxigénio, é um elemento não metálico, e pertence ao grupo 6A da tabela periódica. No entanto, é muito menos electronegativo que o oxigénio, motivo pelo qual é frequentemente encontrado no estado de oxidação +6. É o maior elemento inorgânico e representa cerca de 0,25% do nosso peso corporal total [21]. Embora não haja nenhum valor diário recomendado para o consumo de enxofre inorgânico, este é um elemento essencial para todas as espécies animais, dado que é um importante componente de aminoácidos, proteínas, enzimas, vitaminas e outras biomoléculas [25].

O sulfato (SO_4^{2-}) pode ser encontrado em águas minerais e é a mais estável e abundante forma em que o enxofre se encontra disponível para ser usado por organismos vivos na biosfera.

Há três formas predominantes de enxofre orgânico em animais: o tiometilo de resíduos de metionina em proteínas, as pontes dissulfeto entre dois resíduos de cisteína em proteínas e os compostos que contêm ésteres ou amidas ligadas aos sulfatos de glicosaminoglicanas, esteróides e muitos metabolitos xenobióticos [25].

O enxofre desempenha um elevado número de funções em reacções enzimáticas e síntese proteica, como parte dos aminoácidos cisteína, metionina e taurina (figura 1). É também necessário para a formação de colagénio, a proteína encontrada em tecido conjuntivo, e queratina, fundamental para a manutenção da pele, cabelos e unhas. A taurina encontrada em fluidos biliares utilizados na digestão e os mucopolissacarídeos podem conter sulfato de condroitina, que é importante para unir tecidos. O enxofre faz parte de outros produtos químicos importantes do corpo, tais como a insulina, que ajuda a regular o metabolismo de hidratos de carbono, e a glutathione (GSH), o principal antioxidante nas células [19, 21, 25].

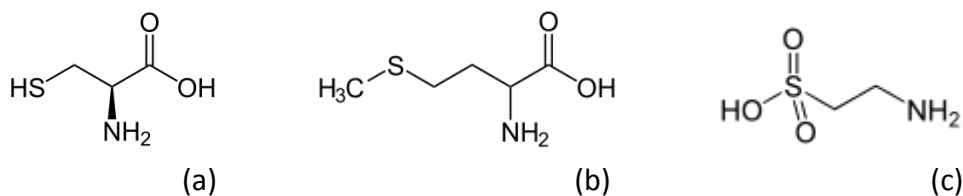


Figura 1 – Estruturas dos aminoácidos cisteína (a), metionina (b) e taurina (c).

3.1. Métodos de análise do ião sulfato em água

3.1.1. Cromatografia iónica

A cromatografia iónica, desenvolvida por Small et al. [26] permite a separação rápida e a determinação quantitativa de aniões orgânicos e inorgânicos.

Colea [27] demonstrou ser possível quantificar o anião SO_4^{2-} em fluidos biológicos, por cromatografia iónica, em concentrações até então indetectáveis por outras técnicas convencionais. Descreveu um sistema simples em que os aniões são separados numa coluna contendo uma resina aniónica macroporosa que tem uma capacidade de troca muito baixa, de 0,007-0,07 mequiv./g. Devido à baixa capacidade da resina, é necessária apenas uma solução muito diluída (cerca de 10^{-4} M) de um sal de ácido orgânico aromático como eluente. A condutância do eluente é suficientemente baixa para que uma coluna supressora não seja necessária, e os aniões separados podem ser detectados com um simples detector de condutância. Em alguns casos, as concentrações de aniões abaixo de 1 ppm podem ser detectadas [28].

A cromatografia, apesar de ter a capacidade de analisar 50 a 70 amostras por dia e vários aniões simultaneamente com boa selectividade [29], é uma técnica que acarreta elevados custos na aquisição do equipamento e manutenção. Em concentrações muito elevadas de sais podem surgir resultados erróneos, devido às interferências (diminuição dos tempos de retenção), o que exige uma separação prévia dos componentes das amostras ou filtração. A co-eluição cromatográfica também é um dos problemas apresentados por esta técnica [1, 30, 31].

3.1.2. Eléctrodos selectivos

Os eléctrodos selectivos são considerados sensores potenciométricos e são utilizados para determinação da concentração de iões específicos em solução, tais como nitrato, cloreto, sulfato, cálcio e amónio. Estes eléctrodos são utilizados, por exemplo, em estudos da qualidade da água. As membranas dos eléctrodos têm um tempo de vida limitado e podem necessitar de ser substituídas ao longo do tempo.

Das metodologias consideradas portáteis, os eléctrodos selectivos para iões são os mais usados.

O desenvolvimento de eléctrodos selectivos para aniões tem sido dificultado pela falta de ionóforos lipofílicos para aniões. Foram relatados vários eléctrodos para quantificar sulfatos com recurso a ionóforos trocadores de iões mas, devido à sua fraca selectividade, não se revelaram satisfatórios [32].

Berrocal et al. [33], demonstraram que um ionóforo em tripé baseado em tris(2-aminoetilamina) fornece o tamanho correcto para a cavidade que aloja o sulfato e a flexibilidade necessária para o mesmo. Utilizando este ionóforo, podem ser conseguidos eléctrodos selectivos para sulfato e, posteriormente, aplicados em análises de águas.

Morigi et al. [34], desenvolveram um eléctrodo que emprega hidrotalcite Mg/Al-SO_4 com elevada sensibilidade para sulfato, tempo de resposta curto e estabilidade durante quatro semanas, permitindo assim a sua aplicação em amostras comerciais de águas minerais.

3.1.3. Volumetria

As análises por volumetria, também designadas de análises titulométricas, referem-se à análise química quantitativa realizada por determinação do volume de uma solução de concentração conhecida com precisão, que é necessário para reagir quantitativamente com um volume medido da amostra que contém o analito. A concentração do analito a ser determinada é calculada a partir do volume utilizado de solução-padrão, a equação química da reacção e as relativas massas moleculares dos compostos envolvidos na reacção [35].

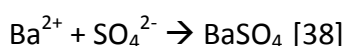
A análise volumétrica de sulfato consiste na precipitação prévia do sulfato como sulfato de bário a partir de uma solução ácida, posterior filtração e dissolução do precipitado numa quantidade conhecida de EDTA padrão na presença de uma solução aquosa de amónio. O excesso de EDTA é então titulado com uma solução padrão de cloreto de magnésio usando, como indicador, negro de eriocromo [35].

Prada et al [36], sugeriram um método alternativo para analisar sulfato em amostras ambientais, nomeadamente em amostras de água. O método é baseado na precipitação de sulfato como sulfato de chumbo. O precipitado é dissolvido em excesso de solução amoniacal de EDTA padrão e o excesso desta solução é determinado por titulação com solução padrão de magnésio utilizando um indicador, com um erro de - 0,56% a um nível de confiança de 95%. No entanto, verifica-se a interferência dos iões K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Br^- , motivo pelo qual se torna necessário eliminá-los previamente.

3.1.4. Turbidimetria

O método desenvolvido por Tabatabai em 1974 [37] baseia-se na medição da redução da transmissão de luz num meio causada pela formação de partículas.

Na análise de sulfato, mede-se a turbidez formada pela reacção do cloreto de bário com o sulfato presente na amostra, formando sulfato de bário, que fica em suspensão turvando a solução, de acordo com a seguinte equação:



O método convencional de determinação de sulfato por turbidimetria [39], apesar de não ser dispendioso, é demorado, de difícil execução devido aos pequenos aglomerados de precipitado que se podem formar e também oferece resultados pouco satisfatórios, mesmo após optimização das condições ($\pm 10\%$ de exactidão). O principal motivo para a falta de precisão e exactidão neste método é a falta de um controlo rigoroso na formação do precipitado que ficará em suspensão e, conseqüentemente, da uniformidade da sua distribuição durante as operações de mistura e agitação executadas antes de transferir a amostra para as células onde será medida a absorvência. As dificuldades inerentes ao método implicam que as amostras sejam concentradas antes da realização das análises sempre que a concentração de sulfato seja inferior a 5 ppm. A aplicação do método a águas salinas reveste-se de maiores dificuldades do que as que existem em águas doces pois é necessário prever e realizar as diluições necessárias, atendendo aos limites de linearidade da curva de calibração [38].

Por forma a optimizar os métodos turbidimétricos, Coleman et al. [40] desenvolveram um método denominado análise fotométrica paralela para medições turbidimétricas. Para isso, foi desenvolvido um sistema que consistia num instrumento para obtenção de dados espectrofotométricos em células ópticas localizadas ao longo da periferia do rotor da centrífuga. Nessas células, a mistura dos reagentes era feita rapidamente, evitando assim os aglomerados referidos anteriormente, puxando o ar através das soluções. Além da inovação no equipamento, Coleman et al. compararam

cloreto de bário e cloridrato de 4-amino-4'-clorobifenilo como precipitantes na determinação turbidimétrica de sulfato a 430 nm. Foram obtidos bons resultados (coeficiente de variação de 1-4%) 30 segundos após a mistura. O desempenho obtido com o cloridrato de 4-amino-4'-clorobifenilo para medições 20 segundos após a mistura foi melhor (coeficiente de variação de 0,33 e 1,0% para 18 e 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de sulfato, respectivamente) e foi recomendado uma calibração interna para cada análise. Apesar das melhorias na exactidão, precisão, sensibilidade e rapidez das análises, este método demonstrou ser mais dispendioso e verificou-se que alguns iões interferiam na recuperação do sulfato após precipitação com cloridrato de 4-amino-4'-clorobifenilo, nomeadamente o alumínio, fosfato, selenato e oxalato. O fosfato foi considerado o ião que poderia causar mais problemas devido ao facto de formar complexos com cloridrato de 4-amino-4'-clorobifenilo. No entanto, foi provado que, para medições realizadas 20 segundos após a mistura, o fosfato apenas interfere se estiver presente em concentrações superiores a 500 mg ml^{-1} , devido à lentidão da reacção.

3.1.5. Sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos

Face ao custo elevado das técnicas referidas anteriormente e as dificuldades referidas na sua análise, a hipótese de desenvolver um sensor químico barato mas fiável tornou-se uma necessidade. Dentro dos sensores químicos, os sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos são bastante interessantes.

A simplicidade do equipamento usado e a sua miniaturização, bem como o seu baixo custo e facilidade de aquisição dos cristais e restantes componentes, contribuem para tornar o método acessível. As microbalanças de cristais de quartzo têm ainda a vantagem de, normalmente, não necessitarem do uso de reagentes dispendiosos. A acrescer a tudo isto, devido à sensibilidade do método, temos a exactidão e precisão excelentes que este pode atingir quando as experiências são cuidadosamente controladas e planeadas.

Eun et al. [41] desenvolveram um método para detecção de sulfato que pode ser apelidado de análise gravimétrica de superfície. Os cristais de sulfato de bário cresciam numa monocamada de 11-mercapto-1-undecanol fosforilado imobilizada no eléctrodo de ouro do cristal, onde a detecção de iões sulfato é feita por uma microbalança de cristais de quartzo. A selectividade deste método é atribuída à baixa solubilidade do sulfato de bário, cujo produto de solubilidade é muito menor do que o produto de outros sais de bário. No entanto, caso haja outros aniões além do sulfato, nomeadamente o carbonato, em elevadas concentrações na solução, estes interferem na detecção de sulfato, pois o sensor também os detectará produzindo um decréscimo de frequência.

Um novo método para análise de sulfato em amostras de água, por injeção em fluxo, foi desenvolvido por Fung et al [42], com recurso a cristais piezoelétricos de quartzo com eléctrodos separados (ESPQC). Um dos dois eléctrodos do cristal piezoelétrico foi dissolvido em água-régia e usaram um eléctrodo separado de platina. O método baseou-se na diminuição da condutividade da amostra mediante a precipitação de sulfato de bário, que provocou uma variação de frequência no sensor ESPQC. Sob

condições optimizadas, este sensor apresentou uma zona linear de calibração de 0,5-50ppm com um coeficiente de correlação de 0,9991, um limite de detecção de 0,3ppm e a capacidade de analisar 50 amostras por hora. Este método provou ser simples, sensível, rápido e reproduzível para determinar o anião sulfato em amostras com reduzido a médio conteúdo iónico, desde que a condutividade seja escolhida de forma a se operar na zona de maior sensibilidade, e sejam ainda cuidadosamente optimizadas as concentrações de cloreto de bário, do tampão e do comprimento da serpentina da mistura. Águas com elevados teores de catiões obrigam a uma passagem prévia por uma coluna de troca e a presença de elevadas concentrações de outros aniões, para além do sulfato, produzem variações na condutividade.

4. SENSORES QUÍMICOS DE MASSA

Uma categoria importante dos sensores químicos são os sensores de massa. Quando uma reacção química decorre à superfície de um sensor, não há só uma variação de calor envolvida, há também uma variação de massa. Essa variação, devido ao facto de ser muito pequena, terá de ser detectada usando uma microbalança com elevada sensibilidade. A microbalança de cristais de quartzo é um exemplo de um sensor extremamente sensível a alterações de massa e o princípio em que o seu funcionamento se baseia é o efeito piezoeléctrico [43, 44].

Os sensores baseados em transdutores acústicos, como a microbalança de cristais de quartzo têm sido sugeridos para análises em sistemas gasosos e líquidos. Devido ao facto de serem simples, robustos, pouco dispendiosos e permitirem rápidas medições, são adequados para medições em campo [45, 46].

4.1. Piezoelectricidade

Piezoelectricidade é a capacidade de alguns cristais gerarem corrente eléctrica por resposta à aplicação externa de pressão mecânica. O termo deriva da palavra grega *piezein*, que significa pressionar [47].

A primeira demonstração do fenómeno piezoeléctrico remonta a 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie e envolvia cristais de quartzo alfa (α -SiO₂) que não têm centro de simetria. Quando é aplicada pressão a estes cristais, a sua rede cristalina é deformada e é produzido um potencial eléctrico entre as superfícies deformadas [48].

A aplicação de uma pressão homogénea num cristal com centro de simetria iria originar uma distribuição simétrica de cargas, não havendo produção de um dipolo eléctrico, como é exigido pelo efeito piezoeléctrico, pelo que é importante a não-simetria do cristal [44].

Nos cristais de quartzo (em forma de um fino disco), são depositados dois eléctrodos de metal (ex: ouro), um de cada lado, de modo a poder ser induzido um potencial eléctrico oscilante perpendicular à superfície (figura 2). Este é ligado a um oscilador formando assim um circuito eléctrico. Ocorre deformação do cristal havendo propagação de ondas acústicas (efeito piezoeléctrico indirecto). O cristal é que vai determinar a frequência do circuito, tendo uma frequência típica entre 5 e 10 MHz, porque os cristais utilizados têm espessuras razoáveis que facilitam a manipulação e o arranjo experimental [47].

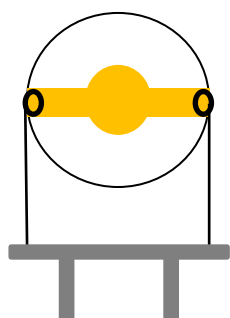


Figura 2 - Representação esquemática de um cristal de quartzo com eléctrodos de ouro.

A frequência de oscilação do cristal é governada pela espessura da lâmina de quartzo. Espessuras finas oscilam a frequências elevadas, o que implica uma maior fragilidade do sensor. Para um cristal de quartzo oscilar a 9 MHz, tem de apresentar uma espessura de 0,15 mm, mas cristais com frequências elevadas dão respostas menos reprodutíveis e tendem a cessar a oscilação para variações de massa mais pequenas. Por outro lado, o factor de qualidade do quartzo à temperatura ambiente aumenta à medida que a frequência de oscilação diminui. De notar que, tal como previsto por Sauerbrey (equação 1), a sensibilidade do cristal à massa é proporcional ao quadrado da frequência fundamental de oscilação do mesmo, onde ΔF é a variação de frequência de ressonância

em Hz, A é a área geométrica piezoelectricamente activa em cm², F₀ é a frequência fundamental do cristal e M a massa depositada no cristal.

$$\Delta F = \left(\frac{2 F_0^2}{A \sqrt{\mu_c \rho_c}} \right) \Delta M \quad (\text{equação 1})$$

Deste modo, tem de haver um compromisso entre as espessuras utilizadas, de modo a maximizar a sensibilidade pretendida e permitir o manuseamento do cristal.

Este método de determinação de massa através da medição da variação de frequência de ressonância do cristal é extremamente sensível e os cristais usados permitem atingir uma sensibilidade de cerca de 10⁻⁹ g/Hz com um limite de detecção que pode atingir os 10⁻¹² g/Hz e a frequência pode ser medida com elevada precisão e exactidão [43].

Para a detecção de um analito é essencial que a espécie a ser detectada interaccione com os eléctrodos depositados na superfície do cristal de forma a fazer variar a massa sobre o cristal. No caso de não existir essa interacção ou de não ser suficiente, reveste-se o cristal com um filme que adsorva ou absorva tão especificamente quanto possível o analito [46, 48, 49].

4.2. Revestimento do cristal de quartzo – critérios para a sua escolha

No desenvolvimento de um sensor de massa deste tipo, um dos passos mais importantes é a escolha do revestimento do cristal piezoelétrico. Para tal, é necessário estudar alguns parâmetros, nomeadamente o tipo de interacção do revestimento, não só com o analito, mas com todos os componentes da amostra. Dessa interacção irá depender a estabilidade, reversibilidade, sensibilidade, selectividade, tempo de resposta e reprodutibilidade do sensor [48].

As restantes questões, particularmente a sua solubilidade num solvente volátil, a quantidade e facilidade de aplicação do revestimento no cristal, também terão de ser consideradas aquando da sua escolha.

5. 0 SENSOR

5.1. Escolha do revestimento

As ftalocianinas (Pc's) são um grupo de compostos macrocíclicos, com uma conformação planar e insolúveis na maioria dos solventes [50]. Esta classe de compostos é conhecida por actuar como revestimentos químicos de aparelhos de medição de condutância, dotados de grande sensibilidade, para a detecção de halogénios como F₂ e NO₂ [51].

As ftalocianinas com um átomo metálico no centro (PcMs) foram descobertas na década de 1930 e representam uma ampla família de compostos organo-metálicos. São conhecidas por apresentar estabilidade à variação de temperatura, são quimicamente inertes, apresentam elevada simetria molecular e propriedades ópticas favoráveis à sua utilização em sensores ópticos [52]. Foram preparadas e usadas PcMs como revestimento de cristais de quartzo usados para detectar moléculas de solventes orgânicos no ar. Concluiu-se que a maioria das ftalocianinas usadas interagem reversivelmente e mostravam elevada sensibilidade, em particular para os solventes com elevadas temperaturas de ebulição [53, 54].

Os ftalocianinatos de zinco (II) têm um átomo de zinco no centro, característica que se supõe conferir maior estabilidade na ligação do composto ao eléctrodo de ouro do cristal piezoeléctrico de quartzo. Por este motivo, a ftalocianina usada neste trabalho é um ftalocianinato de zinco, cuja nomenclatura é **2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-(N-tosil)ftalocianinato de zinco (II)** (ZnPc(Tos)₈), e está representada na figura 3.

Embora a ligação dos aniões à ftalocianina referida ainda não esteja estudada, presume-se que esta decorra nos átomos de azoto do grupo N-tosilo.

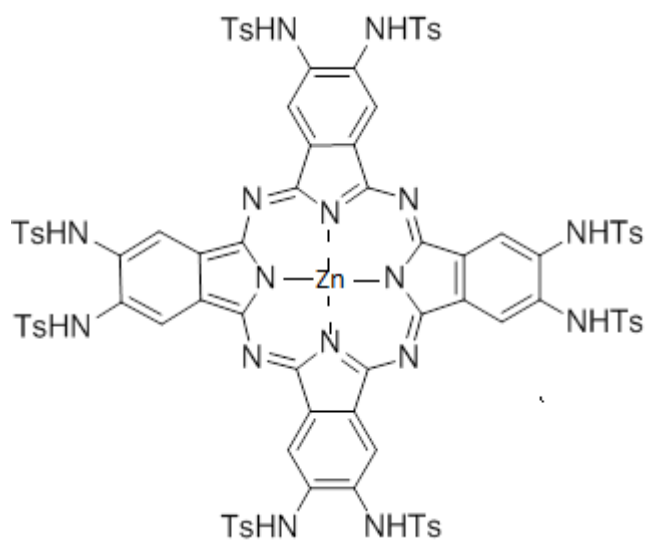


Figura 3 – Estrutura do 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil)ftalocianinato de zinco (II).

6. REAGENTES, AMOSTRAS, MONTAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1. Reagentes e amostras

6.1.1. Reagentes

Todos os sais utilizados neste trabalho, a seguir enumerados, foram previamente secos numa estufa a 105°C, durante 24 horas.

Acetato de sódio (CH_3COONa) Panreac 131633, Ácido clorídrico (HCl) 37% Riedel-de-Haën 30721, Brometo de sódio (NaBr) Panreac 131646, Carbonato de cálcio (CaCO_3) Fluka 21060, Cloreto de amónia (NH_4Cl) Merck 8564623, Cloreto de bário (BaCl_2) Merck 0096389, Cloreto de magnésio (MgCl_2) Carlo Erba 459337, Cloreto de sódio (NaCl) Merck 1.06404, Clorofórmio (CHCl_3) BDH Prolabo 22711.324, Dihidrogenofosfato de sódio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Panreac 131965, Titriplex III Merck 8421, Fluoreto de sódio (NaF) Fluka 71522, Formato de sódio (HCOONa) Panreac 131676, Hidróxido de amónio (NH_4OH) Fluka 30501, Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) Panreac 142400.1211, Hidróxido de sódio (NaOH) Panreac 131687, Iodeto de sódio (NaI) Alfa Aesar 941, Nitrato de prata (AgNO_3) Absolve 50008, Nitrato de sódio (NaNO_3) Fluka 31440, Sulfato de sódio (Na_2SO_4) Aldrich 12110088.

6.1.2. Amostras

Todas as amostras de água foram adquiridas em supermercados do concelho de Aveiro.

Água S. Pellegrino lote L11220807024, Água Castello lote L1248, Água Castello Finna lote 1195, Água Acqua Panna lote L0179087703, Água Saskia lote WEGL1735, Água Valtorre lote L-01/06/13, Água Vittel lote 02013019W6, Água Solan de Cabras lote F0360 3.



Figura 4 – Amostras de água usadas no presente trabalho.

6.2. Materiais

Todo o material volumétrico de vidro era de classe A.

O material usado foi lavado em água corrente e detergente, seguidamente passado em água destilada e, por fim, em água ultra pura Milli-Q, (com 18,2MΩcm de resistividade eléctrica), produzida pelo Millipore Plus 185.

O composto usado para revestir os cristais (ZnPc(Tos)₈) foi sintetizado e fornecido pelo grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

6.3. Montagem experimental para a análise, por FIA, utilizando o sensor

Na figura 5 mostra-se o esquema de arranjo experimental para a análise por FIA.

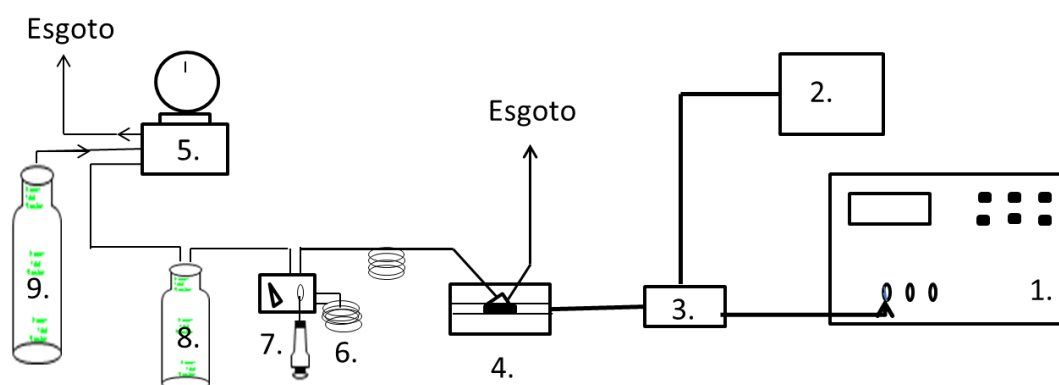


Figura 5 - Representação esquemática usada na análise por injeção em fluxo utilizando uma microbalança de cristais de quartzo. Legenda: 1. Frequencímetro Leader LDC-823A; 2. Fonte de alimentação Averium; 3. Oscilador LCM; 4. Célula com cristal piezoelétrico de quartzo; 5. Regulador de pressão; 6. Serpentina de 0,5 mL; 7. Porta de injeção; 8. Garrafa com água Milli-Q; 9. Garrafa pressurizada de azoto.

6.4. Procedimento experimental

6.4.1. Análise por injeção em fluxo

Nas análises por injeção em fluxo, foram injectadas alíquotas de amostra, ou de padrão, em fluxo de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ de água Milli-Q. Para tal, utilizou-se uma válvula de injeção com uma serpentina de 0,5 mL. Após a injeção, os padrões, ou amostras, foram transportados através desse fluxo até a célula contendo o cristal piezoeléctrico de quartzo, contactando a amostra apenas com a face do cristal que se encontra revestida com o composto que interage com o analito.

O cristal encontra-se ligado a um oscilador que, por sua vez, está ligado a uma fonte de alimentação e a um frequencímetro que medirá continuamente a frequência do cristal.

A propulsão da água de arraste do sistema foi feita com a utilização de garrafas pressurizadas com azoto Alphagaz do ArLíquido.

A injeção de soluções padrão permite construir uma curva de calibração, com as variações de frequência de cada padrão em função da sua concentração, e irá ser usada na determinação da concentração das amostras. A injeção de uma alíquota da amostra irá provocar uma variação da frequência que permite calcular a sua concentração através da curva anteriormente referida.

6.4.2. Aplicação do revestimento

Os cristais usados nas experiências eram de 9 MHz, corte AT (ICM - International Crystal Manufacturing) polidos e com eléctrodos de ouro.

Os cristais foram lavados com acetona, etanol e água Milli-Q para eliminar quaisquer impurezas contidas nos mesmos. Posteriormente, foi revestida apenas uma das

faces do cristal, aquela que iria estar em contacto com os padrões e amostras, pois a outra face permaneceria sempre em contacto com o ar. O composto usado para revestir, o $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$, foi solubilizado em clorofórmio e conservado em ambiente sem luz para prevenir a sua degradação.

Com ajuda de uma micropipeta colocou-se uma gota do composto da solução de $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ sobre o cristal e foi espalhada com ajuda do “Spin Coater” DELTA 10TT, figura 6, programado para manter uma rotação de 400 rpm durante 45s. Por fim, o cristal foi deixado a secar no exsicador, protegido da luz, durante 2 dias.

A frequência de ressonância do cristal foi medida antes da aplicação do revestimento e após os dois dias em que o cristal esteve a secar. Esta diferença de frequências é proporcional à quantidade do revestimento na área activa do cristal.



Figura 6 – Spin coater Delta 10TT, usado para aplicar o revestimento no cristal piezoelétrico.

6.4.3. Estudo dos aniões interferentes

Para estudar os aniões interferentes, recorreu-se ao método do interferente fixo, recomendado pela IUPAC, através da determinação dos coeficientes de selectividade.

Foi adicionada uma quantidade conhecida fixa do possível anião interferente conhecida a cada uma das soluções padrão do ião sulfato, com diferentes concentrações.

Foi construída a curva de calibração, na qual se observou uma primeira zona linear com maior influência do anião interferente, com menor declive, e uma segunda zona linear onde o anião deixa de interferir e, portanto, com maior declive que a anterior. A intersecção destas duas rectas indica o ponto, a partir do qual a recta de calibração é principalmente influenciada pela concentração dos iões sulfato.

O valor do coeficiente de selectividade é igual à concentração, em molaridade, do ião sulfato no ponto da intersecção das duas rectas dividido pela concentração, em molaridade também, fixa do anião em estudo.

6.4.4. Estudo do pH

Para estudar o efeito do pH na sensibilidade do sensor, partiu-se do padrão de concentração $5,110 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em sulfato com pH 6,35, de onde foram retiradas alíquotas às quais foi adicionado ácido fórmico para baixar o pH ou hidróxido de sódio para o subir. Foram injectadas as soluções padrão de pH 3,86, 5,09, 5,59, 6,35, 6,44, 6,85 e 9,56 e registaram-se as variações de frequência.

7. ANÁLISE DE SULFATO E CLORETO EM ÁGUAS DE CONSUMO

7.1. Análises utilizando o sensor

7.1.1. Curvas de calibração para sulfatos e cloretos

Foram preparadas oito soluções-padrão de sulfato e nove de cloreto. Seguidamente, injectaram-se os vários padrões com diferentes concentrações de sulfato e construiu-se uma curva de calibração com os valores das concentrações do ião sulfato e as variações de frequência observadas (ΔF). Foi construída também uma curva de calibração para o anião cloreto do mesmo modo que para o sulfato.

Estas curvas foram usadas seguidamente para calcular as concentrações de sulfato e de cloreto das amostras.

7.1.2. Análise de cloretos usando o sensor

Às amostras foi-lhes retirado o gás em vácuo durante uma hora. Posteriormente, os carbonatos foram precipitados com hidróxido de cálcio e filtrados a vácuo, através de um disco de papel de filtro (Whatman nº 42) colocado num funil de Büchner. O precipitado foi lavado com água Milli-Q a pH 8. De seguida, acertou-se o pH a 6,35 com ácido clorídrico de concentração $2,2181 \pm 0,0003 \text{ mol dm}^{-3}$.

Após a eliminação dos bicarbonatos, os sulfatos foram também eliminados. Para tal, levou-se uma alíquota de 50,00 mL de amostra a aquecer num copo, à qual foi adicionada uma quantidade de cloreto de bário medida rigorosamente, quase em ebulição.

Aqueceu-se num banho de vapor durante uma hora. Filtrou-se a vácuo, através de um disco de papel de filtro (Whatman nº 42) colocado num funil de Büchner. Lavou-se o precipitado com água Milli-Q e deixou-se escorrer. A água presente no kitasato, resultante da filtração estava, portanto, isenta de sulfatos. Esta solução foi transferida para um balão de 100,00 mL e perfez-se o volume com água Milli-Q até à marca.

Foi feita uma injeção, registou-se o valor da variação de frequência e, se necessário, a amostra foi novamente diluída, para que o sinal se encontrasse na zona linear de calibração.

Foi calculada a quantidade de cloretos total com recurso à recta de calibração e subtraído o correspondente à adição de ácido clorídrico e de cloreto de bário à amostra. Realizaram-se quatro ensaios.

7.1.3. Análise de sulfatos usando o sensor

Após a eliminação dos gases dissolvidos e dos carbonatos de 50,00 mL de amostra, pelo procedimento referido anteriormente, e posterior acerto do pH a 6,35 com ácido clorídrico $2,2181 \pm 0,0003 \text{ mol dm}^{-3}$, acertou-se o volume a 100,0 mL.

Da solução resultante, injectou-se uma alíquota no sensor e registou-se a variação de frequência. Procedeu-se às diluições necessárias, para adequar a leitura à recta de calibração.

A variação de frequência observada corresponde à soma do sinal do cloreto e do sulfato. Subtraindo o sinal obtido na análise dos cloretos na secção 7.1.2. e o correspondente da adição de ácido clorídrico na amostra à variação de frequência observada, obteve-se o sinal correspondente à concentração de sulfatos. Foi calculada a concentração de sulfatos com recurso à recta de calibração do sulfato. Efectuaram-se quatro ensaios.

7.2. Análises por volumetria

7.2.1. Análise de cloretos por volumetria

Transferiram-se 50,00 mL de amostra para um erlenmeyer colocado sobre um fundo branco, adicionaram-se 0,50 mL de indicador de cromato de potássio. Com o auxílio de uma bureta, adicionou-se lentamente, sob agitação constante, a solução previamente padronizada de nitrato de prata até a cor vermelha, que se forma aquando da adição de cada gota, começar a desaparecer mais lentamente com a agitação. Isto significa que quase todo o cloreto já precipitou. Quando se verificou uma leve mas distinta mudança de cor, que persistia após agitação, parou-se a adição de titulante e anotou-se o volume gasto. Calculou-se a concentração de cloreto na amostra [35]. Realizaram-se quatro ensaios.

7.2.2. Análise de sulfatos por volumetria

Colocou-se uma alíquota de 50,00 mL de amostra, previamente desgaseificada, num copo, ajustou-se o pH entre 1 e 2 com ácido clorídrico 2 mol dm^{-3} e, de seguida, aqueceu-se quase até à ebulição. De seguida, foi adicionada, sob agitação vigorosa, 15,00 mL de uma solução, também quase em ebulição, de cloreto de bário de concentração $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Aqueceu-se num banho de vapor durante uma hora. Filtrou-se a vácuo, através de um disco de papel de filtro (Whatman nº 42) colocado num funil de Büchner. Lavou-se o precipitado com muita água fria e deixou-se escorrer. O disco de papel contendo o precipitado foi transferido cuidadosamente para o copo original, ao qual foi adicionado um volume conhecido de EDTA padrão ($5,128 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ou $2,564 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) e 5,00 mL de solução concentrada de amoníaco. Aqueceu-se a solução até entrar em ebulição e deixou-se ferver suavemente durante 15 a 20 minutos. Após 10 minutos,

adicionaram-se mais 2,00 mL de solução de amoníaco para facilitar a dissolução do precipitado. Posteriormente, retirou-se o copo do aquecimento e arrefeceu-se a solução resultante. Acrescentaram-se 10,00 mL de solução-tampão pH 10 e uma pequena porção do indicador negro de eriocromo. O excesso de EDTA foi então titulado, com uma solução padronizada de cloreto de magnésio, até se obter a coloração vermelha. Anotou-se o volume de titulante gasto e determinou-se a concentração de sulfato na amostra [35, 36]. Realizaram-se quatro réplicas do procedimento.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Reversibilidade, sensibilidade e selectividade do sensor

Utilizou-se a $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ para revestir o cristal piezoelétrico. Supõe-se que a presença de um átomo metálico, o zinco, no centro, confere maior estabilidade na ligação ao eléctrodo do cristal piezoelétrico.

A reversibilidade, sensibilidade e selectividade são três parâmetros a estudar no desenvolvimento de um sensor, com vista a avaliar a sua exequibilidade.

8.1.1. Reversibilidade do sensor

Para utilizar o sensor baseado neste composto foi necessário estudar a interacção do mesmo com o ião sulfato. Começou-se por estudar o tempo de recuperação do sensor após uma injeção de um padrão de $5,050 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em ião sulfato.

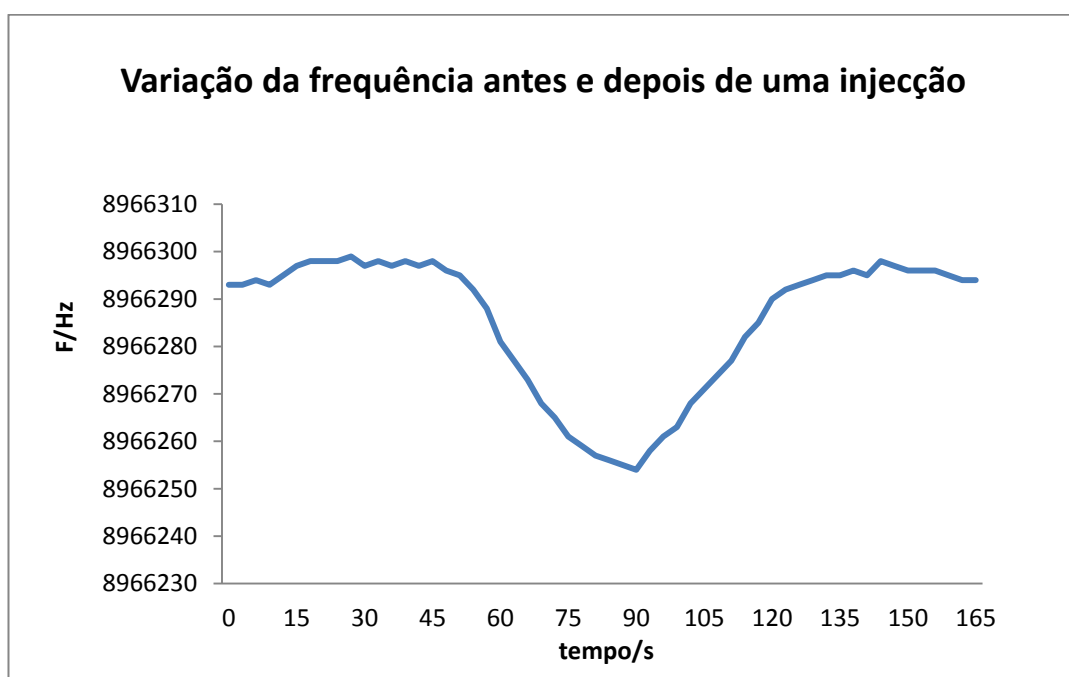


Figura 7 – Variação da frequência do cristal piezoelétrico ao longo do tempo, antes e depois da injeção de um padrão de $5,050 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de sulfato.

Na figura 7 observa-se a frequência de um cristal piezoelétrico antes e depois da injeção de 0,5 mL do padrão de sulfato e é possível constatar que a $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ interage de forma reversível com o íão sulfato. Após a injeção do padrão, a resposta foi obtida em aproximadamente 45s e a recuperação completa do sensor em aproximadamente 55s, com um caudal de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. No entanto, os tempos de resposta e recuperação variam de acordo com a concentração do padrão ou amostra. Para menores concentrações, é mais rápido e, para maiores concentrações, mais lento.

8.1.2. Zona linear de calibração do sensor e sensibilidade

Para realizar este estudo, revestiu-se um cristal piezoelétrico de quartzo com uma quantidade de $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ que produziu um decréscimo de 23,5 kHz, relativamente à frequência inicial. Seguidamente, injectaram-se vários padrões com diferentes concentrações de sulfato e construiu-se uma curva de calibração com os valores das concentrações do íão sulfato e as variações de frequência observadas (ΔF).

Na tabela 1 estão presentes os valores das frequências observadas para diferentes concentrações.

Tabela 1 – Valores de variação de frequências para diferentes concentrações de padrões de sulfato.

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol dm}^{-3}$	$\Delta F/\text{Hz}$
$2,018 \times 10^{-5}$	9
$1,001 \times 10^{-4}$	16
$2,018 \times 10^{-4}$	26
$5,005 \times 10^{-4}$	49
$7,507 \times 10^{-4}$	70
$1,001 \times 10^{-3}$	92
$1,501 \times 10^{-3}$	135
$2,002 \times 10^{-3}$	180
$2,525 \times 10^{-3}$	192
$3,003 \times 10^{-3}$	195

A figura 8 corresponde à curva de calibração do íon sulfato, de onde foi retirada a zona linear de respostas, apresentada na figura 9.

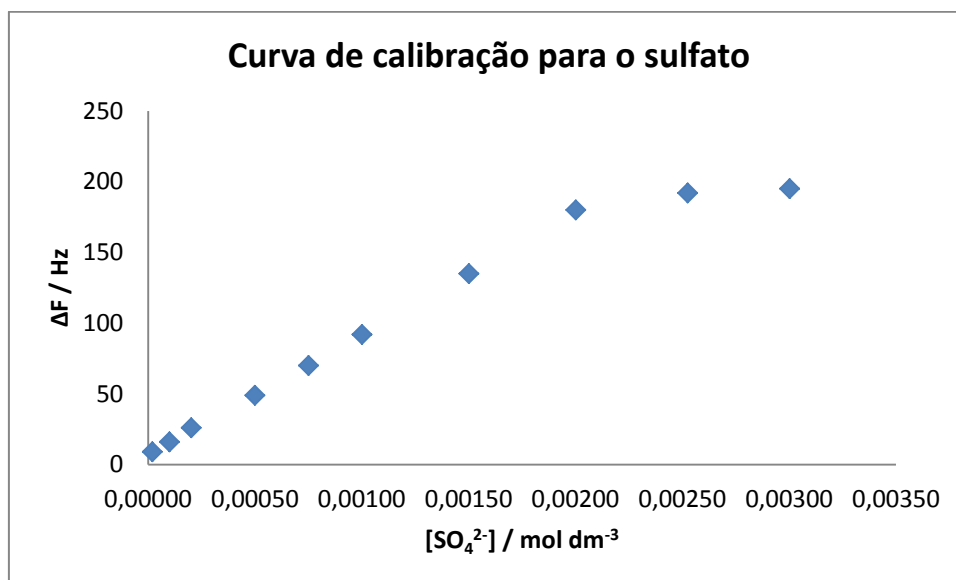


Figura 8 – Curva de calibração para o anião sulfato.

Na figura 9, é possível ver a zona de calibração linear da curva de calibração, bem como retirar o valor da sensibilidade do sensor (declive) e o coeficiente de determinação (R^2).

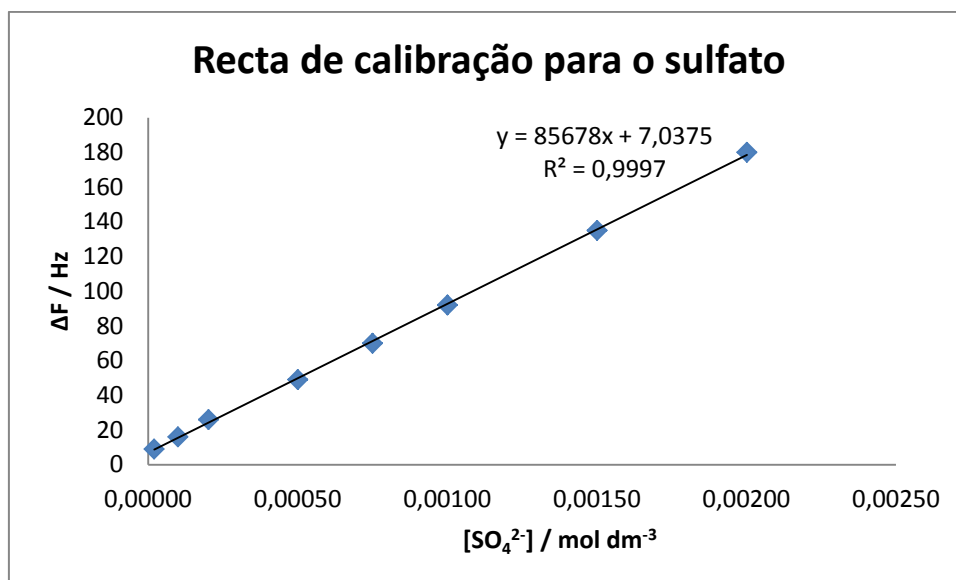


Figura 9 – Recta de calibração para o anião sulfato na zona linear de resposta.

Verificou-se que, revestindo o cristal com o composto em estudo com uma quantidade que provocou um decréscimo de frequência de 23,5 kHz, obteve-se um sensor com uma zona de calibração linear compreendida entre $2,018 \times 10^{-5}$ e $2,002 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, cuja sensibilidade é de $85678 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o limite de detecção definido em $4,240 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

8.1.3. Estudo da estabilidade do sensor ao longo do tempo

O tempo de vida do sensor e a sua sensibilidade ao longo do tempo é outro dos parâmetros a estudar e, para tal, compararam-se os declives das rectas de calibração obtidas com o mesmo sensor ao longo do tempo. O período de observação foi de 5 semanas e, durante esse tempo, o cristal não foi retirado da célula. Portanto, os seguintes dados referem-se a um cristal com o mesmo revestimento durante todo o tempo de observação.

Na tabela 2 estão apresentadas as respostas do sensor a diferentes concentrações de ião sulfato, obtidas ao longo de um período de 5 semanas. Pode verificar-se que houve um aumento da variação de frequência ao longo do tempo deste estudo. O aumento foi

de tal modo acentuado que o padrão de concentração mais elevada deixou de estar na zona linear.

Tabela 2 – Variações de frequência registadas para cada um dos padrões de sulfato.

	07-09-2011	14-09-2011	28-09-2011	03-10-2011	06-10-2011	13-10-2011
$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol dm}^{-3}$	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta F/\text{Hz}$
$2,018 \times 10^{-5}$	5	8	3	6	9	5
$1,001 \times 10^{-4}$	10	16	14	14	16	13
$2,018 \times 10^{-4}$	16	21	25	20	26	28
$5,005 \times 10^{-4}$	35	43	65	45	49	61
$7,507 \times 10^{-4}$	52	58	95	65	70	92
$1,001 \times 10^{-3}$	67	77	126	82	92	126
$1,501 \times 10^{-3}$	99	111	194	118	135	190
$2,002 \times 10^{-3}$	130	144	210	155	180	205

Na figura 10, estão apresentadas 6 rectas de calibração referentes às várias semanas de análise e, na tabela 3, um resumo dos declives obtidos ao longo do tempo.

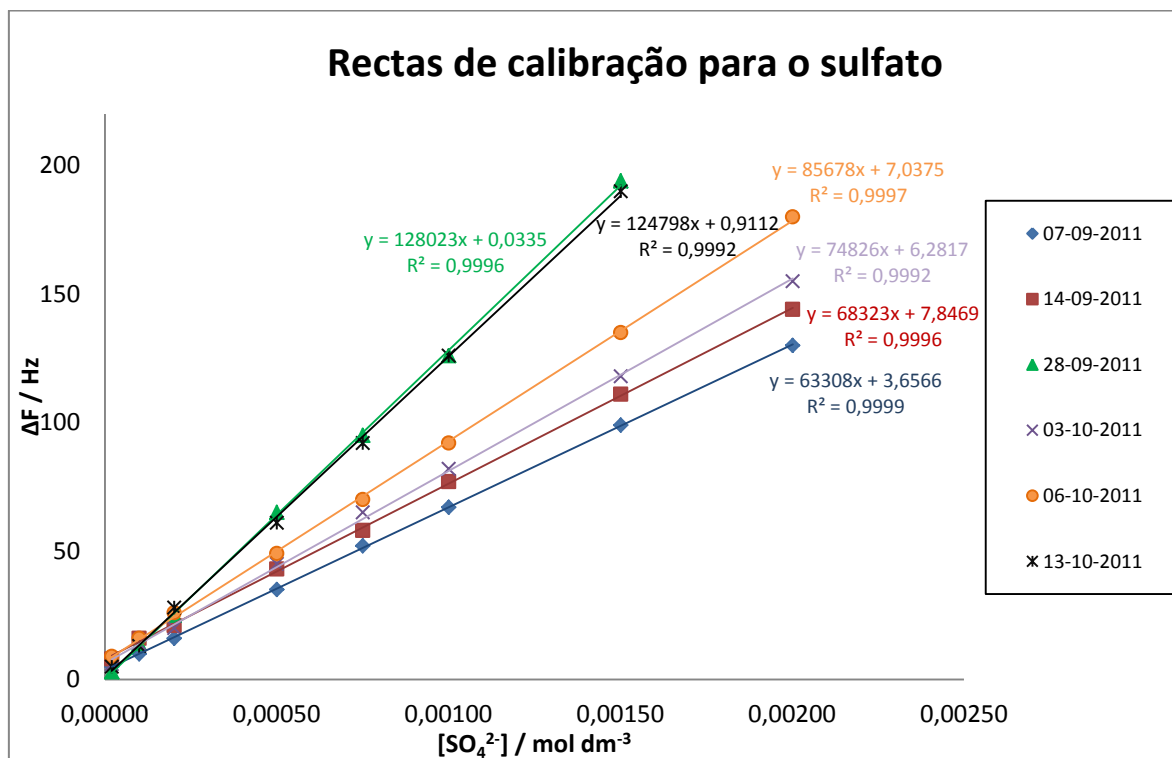


Figura 10 - Rectas de calibração para o anião sulfato obtidas ao longo de 5 semanas.

Tabela 3 – Valores dos declives das rectas de calibração para o anião sulfato obtidas ao longo de 5 semanas.

Data	Declive / Hz dm ³ mol ⁻¹
07-09-2011	$6,3 \times 10^4 \pm 5 \times 10^3$
14-09-2011	$6,8 \times 10^4 \pm 1 \times 10^3$
28-09-2011	$1,28 \times 10^5 \pm 3 \times 10^3$
03-10-2011	$7,5 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$
06-10-2011	$8,6 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$
13-10-2011	$1,25 \times 10^5 \pm 4 \times 10^3$

Neste período de 5 semanas, a frequência do cristal aquando da circulação de água Milli-Q desceu 1,5 kHz gradualmente ao longo do tempo de análise, ao mesmo tempo que a sensibilidade variava.

8.1.4. Selectividade

O 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil)ftalocianinato de zinco (II) interage fortemente com o sulfato, mas outros aniões poderão interferir na sua análise. Portanto, tornou-se imperativo determinar os coeficientes de selectividade do sensor a ser desenvolvido para os restantes aniões que podem estar presentes em águas de consumo.

A determinação dos coeficientes de selectividade foi realizada segundo o método de interferente fixo recomendado pela IUPAC.

Na figura 11 são mostrados os coeficientes de selectividade do sensor para cada anião.

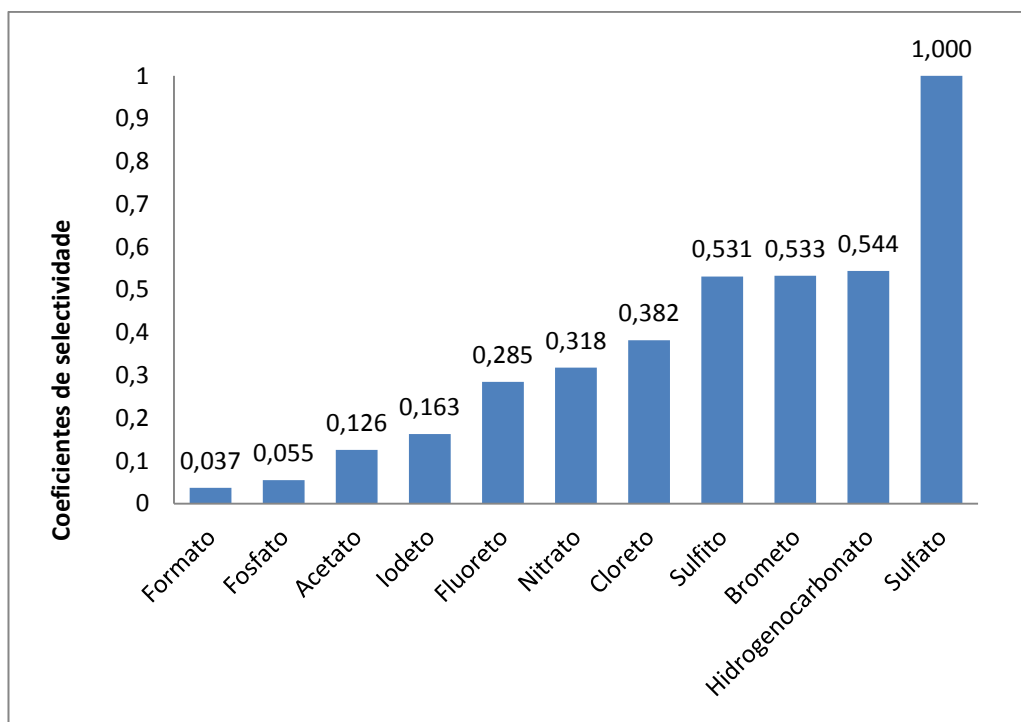


Figura 11 - Coeficientes de selectividade da $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ para os aniões estudados.

A figura 11 traduz a informação de que a $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ interage com todos os aniões estudados, embora as respostas sejam muito inferiores às do sulfato, resultando daí uma resposta do sensor a todos esses aniões. De todos os aniões estudados, o anião hidrogenocarbonato foi aquele que mais interferiu na determinação do ião sulfato e o formato o que menos interferiu.

Verificou-se que os coeficientes de selectividade do sensor relativamente aos aniões estudados se ordenam do seguinte modo:

formato < fosfato < acetato < iodeto < fluoreto < nitrato < cloreto < sulfito < brometo < hidrogenocarbonato < sulfato,

não seguindo, assim, a clássica série de Hofmeister:



Assim, o sulfato é um dos aniões para os quais o sensor é mais selectivo. No entanto, as águas que foram analisadas continham bicarbonato e cloreto, que também são detectados no sensor. Procedeu-se à eliminação do bicarbonato e optou-se por analisar também o cloreto nas amostras. A contribuição do cloreto na resposta do sensor não pôde ser ignorada, não só porque a concentração do mesmo era grande nalgumas águas mas também porque se optou por ajustar o pH com ácido clorídrico, já que a contribuição do cloreto para o sinal do sensor poderia ser conhecida.

8.2. Estudo do pH

Com o objectivo de verificar se o pH das soluções influencia a resposta dada pelo sensor, fez-se variar o pH de um padrão de sulfato e procedeu-se à sua análise. Os resultados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Variação de frequência do padrão de sulfato $5,110 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ao pH 6,35 e respectiva variação relativa com o aumento e diminuição da concentração de H^+ .

pH	3,86	5,09	5,59	6,35	6,44	6,86	7,56
$\Delta F/\text{Hz}$	113	100	99	98	98	97	94
$[\text{SO}_4^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$	$5,915 \times 10^{-4}$	$5,223 \times 10^{-4}$	$5,170 \times 10^{-4}$	$5,110 \times 10^{-4}$	$5,110 \times 10^{-4}$	$5,063 \times 10^{-4}$	$4,904 \times 10^{-4}$
% variação	16	2,2	1,2	0	0	0,92	4,0

Pela análise da tabela 4, verifica-se que há um erro associado à variação do pH do padrão seleccionado, mesmo com uma variação de pH, de apenas 0,76. Daqui se conclui pela necessidade de ajustar o pH de todas as amostras.

8.3. Selecção do método de análise para o sulfato, usando o sensor

Face aos resultados obtidos no estudo da selectividade, verificou-se que havia necessidade de eliminar ou conhecer os teores em hidrogenocarbonato e cloreto das amostras e ainda aqueles aniões que possam advir do ajuste do pH com ácidos inorgânicos.

Consultando a bibliografia, verificou-se que há dois métodos para eliminar hidrogenocarbonato. O primeiro consistia na adição de HCl à solução até o pH ser inferior a 4, para que o hidrogenocarbonato fique sob a forma de CO_2 , e posterior retirada do gás com agitação em vácuo.

O segundo método consistia em precipitar o hidrogenocarbonato com Ca(OH)_2 e posterior filtração para a eliminação do mesmo.

Em ambos os métodos, era necessário acertar o pH a 6,35 antes da análise do sulfato pelo sensor.

Realizaram-se análises das mesmas amostras, recorrendo aos dois métodos de eliminação de hidrogenocarbonato, a fim de concluir, através dos resultados, qual o método mais adequado para eliminar os carbonatos, isto é, o que confere um menor erro às análises.

Nas tabelas 5, 6 e 7, é possível observar as concentrações de cloretos e sulfatos em três amostras, analisadas pelo sensor, usando ambos os métodos de eliminação de carbonatos.

Tabela 5 – Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água S. Pellegrino, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.

	S. Pellegrino			
	[SO ₄ ²⁻]/ppm		[Cl ⁻]/ppm	
	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂
	Diluição 10x	Diluição 10x	Diluição 20x	Diluição 20x
Ensaio 1	443,81	445,46	60,82	59,72
Ensaio 2	436,30	445,46	60,82	59,72
Ensaio 3	436,30	437,96	45,21	59,72
Ensaio 4	443,81	445,46	60,82	44,11
Desvio padrão	4,336	3,750	7,805	7,805
Média	440 ± 7	443 ± 6	57 ± 12	56 ± 12

Pela análise da tabela 5, verificou-se que não havia qualquer benefício em optar por um dos tratamentos em detrimento do outro. Nesta amostra, a concentração de sulfato era muito elevada relativamente à concentração de cloreto, tendo por isso sido necessário usar uma grande quantidade de cloreto de bário para precipitar o sulfato. Para além desta adição de cloreto, há ainda que contar o ácido clorídrico necessário para baixar o pH no primeiro método e até pH 6,35 no segundo método. Apesar da quantidade de ácido clorídrico necessária para ajustar o pH no primeiro método e da quantidade necessária para baixar o pH até 6,35 no segundo, depois de precipitar e filtrar os carbonatos, a maior quantidade vem da adição do cloreto de bário, não sendo a diferença referida anteriormente suficiente para alterar significativamente a concentração de cloretos e interferir na diluição necessária da amostra para que o sinal correspondente aos cloretos fique na zona linear de calibração.

Tabela 6 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água Castello, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.

	Castello			
	[SO ₄ ²⁻]/ppm		[Cl ⁻]/ppm	
	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂
	Diluição 5x	Diluição 2x	Diluição 4x	Diluição 4x
Ensaio 1	22,09	21,64	78,86	78,31
Ensaio 2	22,09	23,41	71,92	78,31
Ensaio 3	22,09	21,64	78,86	78,31
Ensaio 4	15,10	21,64	78,86	75,55
Desvio padrão	3,495	0,885	3,470	1,380
Média	20 ± 6	22 ± 1	77 ± 6	78 ± 2

De acordo com a tabela 6, constatou-se que era preferível usar hidróxido de cálcio para precipitar o hidrogenocarbonato na água Castello. A água Castello tem uma concentração de sulfato baixa, sendo neste caso relativamente mais importante a adição de cloretos para baixar o pH do que no caso da amostra de água S. Pellegrino. Sendo necessária uma maior quantidade de ácido clorídrico para baixar o pH no primeiro método, o sinal de decréscimo de frequência correspondente ao teor de sulfato e cloreto será também muito superior no primeiro método, o que obrigará a uma maior diluição da amostra, para evitar que o decréscimo de frequência observado esteja já na zona de saturação do sensor (fora da zona de calibração linear).

Tabela 7 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm e respectivos erros na amostra de água Saskia, com dois tratamentos diferentes para eliminar hidrogenocarbonato.

	Saskia			
	[SO ₄ ²⁻]/ppm		[Cl ⁻]/ppm	
	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂	Adição de HCl	Adição de Ca(OH) ₂
	Diluição 2x	Diluição 2x	Diluição 2x	Diluição 2x
Ensaio 1	40,62	41,59	28,61	32,24
Ensaio 2	40,62	41,59	30,17	32,24
Ensaio 3	42,12	38,82	30,17	30,65
Ensaio 4	42,12	41,59	31,73	30,65
Desvio padrão	0,866	1,385	1,274	0,918
Média	41 ± 1	41 ± 2	30 ± 2	31 ± 1

Analisando a tabela 7, qualquer um dos métodos pode ser usado para precipitar o hidrogenocarbonato. Este caso é semelhante ao anterior, a água Castello, sendo também baixa (apesar do valor ser o dobro do anterior) a concentração de sulfato. A maior quantidade de HCl usada no ajuste de pH do primeiro método não vai agora influenciar a diluição da amostra para a análise de cloreto, porque o teor do mesmo é agora menos de metade do anterior, não sendo necessária uma maior diluição para o sinal da variação de frequência estar na zona linear de calibração.

Pelos resultados mostrados anteriormente, é possível constatar que o valor do intervalo de confiança está directamente relacionado com o número de diluições necessárias para analisar a amostra. Posto isto, concluiu-se que, em apenas um dos casos, foi benéfico eliminar o hidrogenocarbonato precipitando-o com hidróxido de cálcio. Isto acontece quando a concentração de cloretos é relativamente elevada e a de sulfatos baixa. No entanto, nunca foi vantajoso eliminar o hidrogenocarbonato com ácido clorídrico. Por esse motivo, o hidrogenocarbonato das restantes amostras foi sempre eliminado com recurso a hidróxido de cálcio.

8.4. Avaliação da exactidão e precisão do sensor

Para avaliar a exactidão e precisão do sensor desenvolvido para análise de sulfato em águas para consumo, foram adquiridas amostras de oito marcas de águas ricas em sulfato e analisadas com o sensor e por volumetria.

8.4.1. Resultados das análises das águas pelo sensor e por volumetria

Os dados relativos à preparação das amostras e os resultados são apresentados nas tabelas 8 a 23.

Tabela 8 – Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água S. Pellegrino: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Equação da recta	S. Pellegrino							
	Sensor							
	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 45421 x + 4,4241				y = 128023 x + 0,0335			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	20,00	20,00	20,00	20,00	4,00	4,00	4,00	4,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	2,518x10 ⁻²	2,518x10 ⁻²	2,518x10 ⁻²	2,518x10 ⁻²				
V(BaCl ₂)/mL	15,00	15,00	15,00	15,00				
Factor de diluição	20	20	20	20	10	10	10	10
ΔF (Cl ⁻)/Hz	49	49	49	48				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	40,75	40,75	40,75	40,75				
ΔF (Cl ⁻ _{amostra})/Hz	8,25	8,25	8,25	7,25				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	59,72	59,72	59,72	44,11				
ΔF (Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					75	75	74	75
ΔF (Cl ⁻)/Hz					15,60	15,60	15,60	15,60
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					59,40	59,40	58,40	59,40
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					445,46	445,46	437,96	445,96

Tabela 9 – Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água S. Pellegrino: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

S. Pellegrino								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	20,00	20,00	20,00	20,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³				
V _{AgNO₃} /mL	16,55	16,54	16,59	16,57				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	58,45	58,31	58,59	58,52				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					10,00	10,00	10,00	10,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					20,91	21,40	22,43	21,88
[SO ₄ ²⁻]/ppm					358,92	355,02	316,08	329,86

Tabela 10 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Castello: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Castello								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 51386 x + 5,2426				y = 108622 x + 2,4722			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	20,00	20,00	20,00	20,00	4,00	4,00	4,00	4,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	15,00	15,00	15,00	15,00				
Factor de diluição	4	4	4	4	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	58	58	58	57				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	24,38	24,38	24,38	24,38				
ΔF(Cl ⁻ _{amostra})/Hz	33,62	33,62	33,62	32,62				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	78,31	78,31	78,31	75,55				
ΔF (Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					99	100	99	99
ΔF (Cl ⁻)/Hz					84,29	84,29	84,29	84,29
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					14,71	15,71	14,71	14,71
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					21,64	23,41	21,64	21,64

Tabela 11 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Castello: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Castello								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	15,00	15,00	15,00	15,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³				
V _{AgNO₃} /mL	15,41	15,43	15,41	15,42				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	72,57	72,66	72,57	72,61				
[EDTA]/mol dm ⁻³					2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					10,00	10,00	10,00	10,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					15,81	15,94	15,87	15,98
[SO ₄ ²⁻]/ppm					19,06	15,17	17,26	13,97

Tabela 12 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Saskia: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Saskia								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 44497 x + 2,7573				y = 69336 x + 9,7018			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	15,00	15,00	15,00	15,00	3,00	3,00	3,00	3,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	1,004x10 ⁻³	1,004x10 ⁻³	1,004x10 ⁻³	1,004x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	15,00	15,00	15,00	15,00				
Factor de diluição	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	54	54	53	53				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	31,01	31,01	31,01	31,01				
ΔF (Cl ⁻ _{amostra})/Hz	22,99	22,99	21,99	21,99				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	32,24	32,24	30,65	30,65				
ΔF(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					62	62	61	62
ΔF (Cl ⁻)/Hz					37,29	37,29	37,29	37,29
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					24,71	24,71	23,71	24,71
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					41,59	41,59	38,82	41,59

Tabela 13 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Saskia: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Saskia								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	30,00	30,00	30,00	30,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³				
V _{AgNO₃} /mL	15,15	15,12	15,09	15,13				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	35,67	35,60	35,53	35,62				
[EDTA]/mol dm ⁻³					2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²	2,564x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					10,00	10,00	10,00	10,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²	1,559x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					15,31	15,28	15,22	15,37
[SO ₄ ²⁻]/ppm					34,04	34,94	36,73	32,24

Tabela 14 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Acqua Panna: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Acqua Panna								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 44497 x + 2,7573				y = 69336 x + 9,7018			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	20,00	20,00	20,00	20,00	4,00	4,00	4,00	4,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	10,00	10,00	10,00	10,00				
Factor de diluição	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	40	41	41	41				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	31,46	31,46	31,46	31,46				
ΔF (Cl ⁻ _{amostra})/Hz	8,54	9,54	9,54	9,54				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	9,21	10,81	10,81	10,81				
ΔF(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					46	46	45	46
ΔF (Cl ⁻)/Hz					29,03	29,03	29,03	29,03
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					16,97	16,97	15,97	16,97
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					20,13	20,13	17,37	20,13

Tabela 15- Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Acqua Panna: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Acqua Panna								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴				
V _{AgNO₃} /mL	16,11	15,95	16,20	16,02				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	11,38	11,27	11,44	11,32				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					5,00	5,00	5,00	5,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					9,90	9,91	9,95	10,05
[SO ₄ ²⁻]/ppm					19,38	18,90	16,99	12,21

Tabela 16 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Valtorre: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Valtorre								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 52992 x + 6,4752				y = 85678 x + 7,0375			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	20,00	20,00	20,00	20,00	4,00	4,00	4,00	4,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³	1,007x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	10,00	10,00	10,00	10,00				
Factor de diluição	4	4	4	4	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	43	43	44	43				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	23,57	23,57	23,57	23,57				
ΔF (Cl ⁻ amostra)/Hz	19,43	19,43	20,43	19,43				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	34,67	34,67	37,34	34,67				
ΔF (Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					71	71	71	72
ΔF (Cl ⁻)/Hz					56,39	56,39	56,39	56,39
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					14,61	14,61	14,61	15,61
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					16,98	16,98	16,98	19,22

Tabela 17 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Valtorre: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Valtorre								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	20,00	20,00	20,00	20,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴				
V _{AgNO3} /mL	19,86	19,75	19,82	19,70				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	35,07	34,88	35,00	34,79				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					5,00	5,00	5,00	5,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²
V _{MgCl2} /mL					9,98	9,90	10,01	9,95
[SO ₄ ²⁻]/ppm					15,56	19,38	14,12	16,99

Tabela 18 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Vittel: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Vittel								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 61464 x + 0,549				y = 124798 x + 0,9112			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	15,00	15,00	15,00	15,00	3,00	3,00	3,00	3,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	15,00	15,00	15,00	15,00				
Factor de diluição	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	58	58	58	57				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	48,77	48,77	48,77	48,77				
ΔF (Cl ⁻ amostra)/Hz	9,23	9,23	9,23	8,23				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	10,01	10,01	10,01	8,86				
ΔF (Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					88	88	88	87
ΔF (Cl ⁻)/Hz					8,97	8,97	8,97	8,97
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					79,03	79,03	79,03	78,03
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					120,26	120,26	120,26	118,72

Tabela 19 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Vittel: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Vittel								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴	9,962x10 ⁻⁴				
V _{AgNO₃} /mL	14,36	14,02	13,94	13,80				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	10,14	9,90	9,85	9,75				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					10,00	10,00	10,00	10,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					18,31	18,39	18,21	18,27
[SO ₄ ²⁻]/ppm					109,99	106,16	114,77	111,90

Tabela 20 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Castello Finna: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Castello Finna								
Sensor								
Cl ⁻					SO ₄ ²⁻			
Equação da recta	y = 61464 x + 0,549				y = 124798 x + 0,9112			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	25,00	25,00	25,00	25,00	5,00	5,00	5,00	5,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	5,00	5,00	5,00	5,00				
Factor de diluição	4	4	4	4	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	60	61	61	61				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	22,22	22,22	22,22	22,22				
ΔF (Cl ⁻ _{amostra})/Hz	37,78	38,78	38,78	38,78				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	85,90	88,21	88,21	88,21				
ΔF(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					124	124	124	125
ΔF (Cl ⁻)/Hz					110,59	110,59	110,59	110,59
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					13,41	13,41	13,41	14,41
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					19,24	19,24	19,24	20,78

Tabela 21 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Castello Finna: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Castello Finna								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	15,00	15,00	15,00	15,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³				
V _{AgNO₃} /mL	15,80	15,95	16,04	15,97				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	74,40	75,11	75,53	75,20				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					9,00	9,00	9,00	9,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					18,15	18,20	18,24	18,22
[SO ₄ ²⁻]/ppm					19,11	16,72	14,81	15,77

Tabela 22 - Dados experimentais relativos à análise, usando o sensor de massa, da água Solan de Cabras: concentrações e volumes de reagentes usados, factores de diluição, variações de frequência e concentração de cloreto e sulfato calculada em cada ensaio.

Solan de Cabras								
Sensor								
Equação da recta	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	y = 61464 x + 0,549				y = 124798 x + 0,9112			
Ensaio	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	50,00	50,00	50,00	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00
[HCl]/mol dm ⁻³	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218	2,218
V(HCl)/μL	30,00	30,00	30,00	30,00	6,00	6,00	6,00	6,00
[BaCl ₂]/mol dm ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³				
V(BaCl ₂)/mL	5,00	5,00	5,00	5,00				
Factor de diluição	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔF (Cl ⁻)/Hz	70	70	70	71				
ΔF (Cl ⁻ (BaCl ₂ + HCl))/Hz	52,96	52,96	52,96	52,96				
ΔF (Cl ⁻ _{amostra})/Hz	17,04	17,04	17,04	18,04				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	10,94	10,94	10,94	12,10				
ΔF(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)/Hz					62	61	61	61
ΔF (Cl ⁻)/Hz					46,32	46,32	46,32	46,32
ΔF (SO ₄ ²⁻)/Hz					15,68	14,68	14,68	14,68
[SO ₄ ²⁻] _{amostra} /ppm					22,73	21,19	21,19	21,19

Tabela 23 - Dados experimentais relativos à análise, por volumetria, da água Solan de Cabras: concentração e volume de reagentes e titulantes usados e concentração calculada em cada ensaio.

Solan de Cabras								
Volumetria								
Ensaio	Cl ⁻				SO ₄ ²⁻			
	1	2	3	4	1	2	3	4
V _{amostra} /mL	100,00	100,00	100,00	100,00	50,00	50,00	50,00	50,00
[AgNO ₃]/mol dm ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³	1,992x10 ⁻³				
V _{AgNO₃} /mL	15,80	15,89	15,62	15,72				
[Cl ⁻] _{amostra} /ppm	11,16	11,22	11,03	11,10				
[EDTA]/mol dm ⁻³					5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²	5,128x10 ⁻²
V _{EDTA} /mL					9,00	9,00	9,00	9,00
[MgCl ₂]/mol dm ⁻³					2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²	2,488x10 ⁻²
V _{MgCl₂} /mL					18,15	18,21	18,23	18,19
[SO ₄ ²⁻]/ppm					19,11	16,24	15,29	17,20

8.4.2. Comparação dos resultados obtidos pelo sensor, por volumetria e constantes do rótulo

Na tabela 24, é apresentado um resumo com os valores de concentração determinados pelo sensor e por volumetria em cada ensaio e as médias dos mesmos, bem como o seu desvio padrão e intervalo de confiança.

Tabela 24 - Concentração de sulfatos e cloretos em ppm, determinadas pelo sensor de massa e por volumetria, e respectivos erros nas amostras de água.

			Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Desvio padrão	Média	Rótulo
S. Pellegrino	SO ₄ ²⁻	Sensor	445,46	445,46	437,96	445,46	3,750	444 ± 6	445,0
		Volumetria	358,92	355,02	316,08	329,86	20,482	340 ± 32	
	Cl ⁻	Sensor	59,72	59,72	59,72	44,11	7,805	59 ± 12	54,8
		Volumetria	58,45	58,31	58,59	58,52	0,120	58,5 ± 0,2	
Castello	SO ₄ ²⁻	Sensor	21,64	23,42	21,64	21,64	0,885	22 ± 1	22
		Volumetria	19,06	15,17	17,26	13,97	2,253	16 ± 4	
	Cl ⁻	Sensor	78,31	78,31	78,31	75,55	1,380	78 ± 2	78
		Volumetria	72,57	72,66	72,57	72,61	0,043	72,60 ± 0,07	
Saskia	SO ₄ ²⁻	Sensor	41,59	41,59	38,82	41,59	1,385	41 ± 2	40,8
		Volumetria	34,04	34,94	36,73	32,24	1,869	34 ± 3	
	Cl ⁻	Sensor	32,24	32,24	30,65	30,65	0,918	31 ± 1	33,0
		Volumetria	35,67	35,60	35,53	35,62	0,058	35,60 ± 0,09	
Acqua Panna	SO ₄ ²⁻	Sensor	20,13	20,13	17,37	20,13	1,380	19 ± 2	21,0
		Volumetria	19,38	18,90	16,99	12,21	3,274	17 ± 5	
	Cl ⁻	Sensor	9,21	10,81	10,81	10,81	0,800	10 ± 1	9,0
		Volumetria	11,38	11,27	11,44	11,32	0,074	11,4 ± 0,1	
Valtorre	SO ₄ ²⁻	Sensor	16,98	16,98	16,98	19,22	1,120	18 ± 2	18,7
		Volumetria	15,56	19,38	14,12	16,99	2,242	16 ± 4	
	Cl ⁻	Sensor	34,67	34,67	37,34	34,67	1,335	35 ± 2	35,1
		Volumetria	35,07	34,88	35,00	34,79	0,124	34,9 ± 0,2	
Vittel	SO ₄ ²⁻	Sensor	120,26	120,26	120,26	118,72	0,770	120 ± 1	120
		Volumetria	109,99	106,16	114,77	111,90	3,611	111 ± 6	
	Cl ⁻	Sensor	10,01	10,01	10,01	8,86	0,575	9,7 ± 0,9	---
		Volumetria	10,14	9,90	9,85	9,75	0,166	9,9 ± 0,3	
Castello Finna	SO ₄ ²⁻	Sensor	19,24	19,24	19,24	20,78	0,770	19 ± 1	20
		Volumetria	19,11	16,72	14,81	15,77	1,845	16 ± 3	
	Cl ⁻	Sensor	85,90	88,21	88,21	88,21	1,155	88 ± 2	88
		Volumetria	74,40	75,11	75,53	75,20	0,476	75,1 ± 0,8	
Solan de Cabras	SO ₄ ²⁻	Sensor	22,73	21,19	21,19	21,19	0,770	22 ± 1	21,9
		Volumetria	19,11	16,24	15,29	17,20	1,632	17 ± 2	
	Cl ⁻	Sensor	10,94	10,94	10,94	12,10	0,580	11,2 ± 0,9	7,8
		Volumetria	11,16	11,22	11,03	11,10	0,070	11,1 ± 0,1	

Utilizando as concentrações de sulfato e cloreto calculadas pelos dois métodos, compararam-se as variâncias e as médias, aplicando, respectivamente, o teste F-Fisher e o teste t [55]. Na tabela 25 apresentam-se os F e t calculados e tabelados para cada uma das amostras.

Tabela 25 - Quadro-resumo dos parâmetros estudados pelo teste F-Fisher e teste t bilateral e valores de $F_{\text{calculado}}$, F_{tabelado} , $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} , para as análises de sulfato.

		Média	Variância	Observações	Graus de liberdade	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}
S. Pellegrino	Sensor	443,585	14,063	4	3	29,832	9,276	---	---
	Volumetria	339,970	419,51	4	3				
Castello	Sensor	22,083	0,7832	4	3	6,481	9,276	4,72	2,45
	Volumetria	16,365	5,0760	4	3				
Saskia	Sensor	40,898	1,9182	4	3	1,822	9,276	5,51	2,45
	Volumetria	34,488	3,4950	4	3				
Acqua Panna	Sensor	19,440	1,9044	4	3	5,627	9,276	1,45	2,45
	Volumetria	16,870	10,717	4	3				
Valtorre	Sensor	17,540	1,2544	4	3	4,008	9,276	0,82	2,45
	Volumetria	16,513	5,0273	4	3				
Vittel	Sensor	119,875	0,5929	4	3	21,994	9,276	4,97	2,45
	Volumetria	110,705	13,040	4	3				
Castello Finna	Sensor	19,625	0,5929	4	3	5,739	9,276	3,02	2,45
	Volumetria	16,603	3,4025	4	3				
Solán de Cabras	Sensor	21,575	0,5929	4	3	4,491	9,276	5,12	2,45
	Volumetria	16,960	2,6625	4	3				

Pela análise da tabela 25 e comparando os resultados das réplicas analisadas pelo sensor e por volumetria, verificou-se que, com um grau de confiança de 95%, as variâncias apenas diferem significativamente ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), para as amostras S. Pellegrino e Vittel, sendo nestes casos superior o valor da variância das concentrações de sulfato determinadas por volumetria. Nas restantes amostras, as variâncias não são significativamente diferentes ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$).

Ainda pela análise da tabela anterior e de acordo com o teste t bilateral, constatou-se que as médias diferem significativamente para todas as amostras ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$), à excepção das amostras Acqua Panna e Valtorre ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$), em que as médias não são significativamente diferentes. No caso da amostra S. Pellegrino, devido ao facto de as variâncias serem significativamente diferentes, foi feito o teste de Mann-Whitney, que compara as medianas dos resultados. Verificou-se também que os valores da mediana dos resultados obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes. Pode ainda concluir-se, realizando um teste t unilateral ($t_{\text{tabelado}} = 1,94$), que os valores das médias dos resultados obtidos para as amostras em que os resultados eram estatisticamente diferentes, são sempre superiores quando obtidos, pelo sensor, às médias dos resultados obtidos por volumetria, o que indicia a existência de um erro sistemático nas análises volumétricas. Estes resultados são compatíveis com uma perda do precipitado de sulfato de bário aquando da sua filtração e/ou remoção do papel de filtro. Esta justificação é ainda compatível com o facto dos valores constantes dos rótulos serem, em todos os casos, superiores àqueles que foram obtidos por volumetria.

Nas figuras 12 e 13, são comparados os resultados obtidos pelo sensor e por volumetria com os valores da concentração de sulfato e cloreto apresentados nos rótulos.

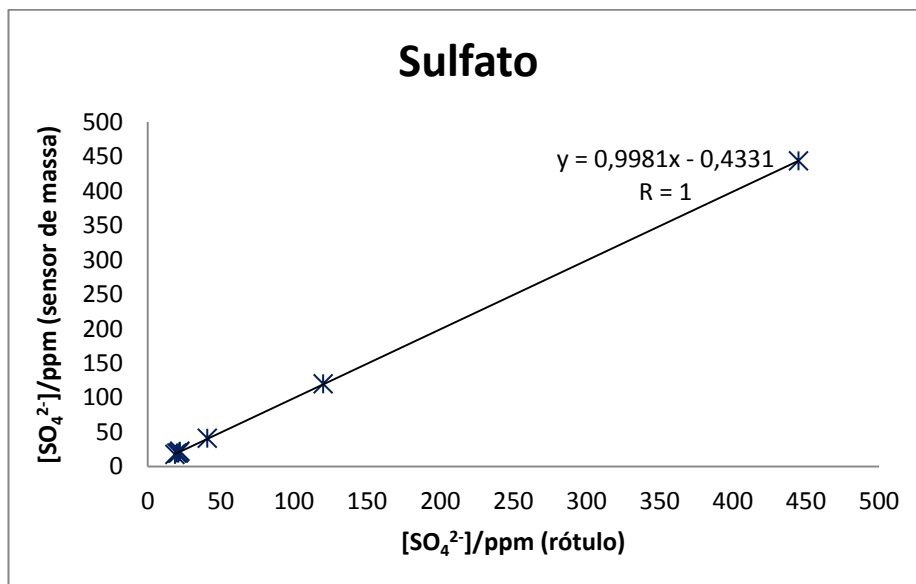


Figura 12 – Concentrações de sulfato calculadas pelo sensor de massa vs concentrações indicadas no rótulo.

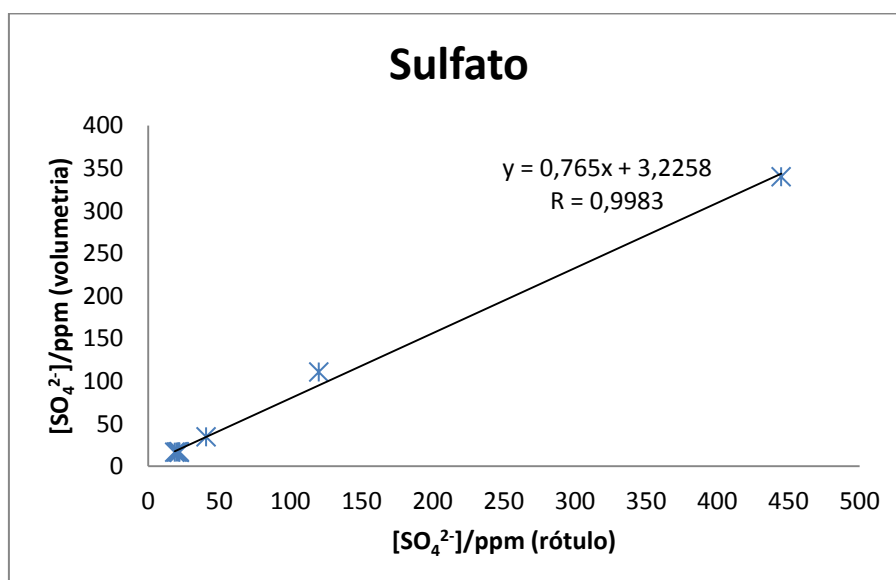


Figura 13 - Concentrações de sulfato calculadas por volumetria vs concentrações indicadas no rótulo.

De acordo com os dados da figura 12, ainda para a análise de sulfato, verifica-se que os parâmetros da recta apresentam-se na situação ideal (ordenada na origem = 0, declive = $R = 1$), dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Analisando o gráfico da figura 13, os parâmetros da recta diferem muito da situação ideal. O valor do declive é bastante inferior a 1, o que reforça a conclusão referida anteriormente de que existe um erro sistemático nas análises volumétricas. Desse erro sistemático resultam valores de concentração abaixo dos valores rotulados, originados pela perda de analito durante a preparação das amostras para análise, o que se comprova pelo valor do declive, que é menor do que 1.

Na tabela 26 apresentam-se os valores de F calculado e tabelado e do t calculado e tabelado para comparação das variâncias e médias obtidas para a análise dos cloretos pelo sensor e por volumetria.

Tabela 26 - Quadro-resumo dos parâmetros estudados pelo teste F-Fisher e teste t bilateral e valores de $F_{\text{calculado}}$, F_{tabelado} , $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} , para as análises de cloreto.

		Média	Variância	Observações	Graus de liberdade	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}
S. Pellegrino	Sensor	55,818	60,918	4	3	4262,486	9,277	---	---
	Volumetria	58,4675	0,01429	4	3				
Castello	Sensor	77,620	1,9044	4	3	1043,507	9,277	---	---
	Volumetria	72,603	0,001825	4	3				
Saskia	Sensor	31,445	0,8427	4	3	250,307	9,277	---	---
	Volumetria	35,605	0,003367	4	3				
Acqua Panna	Sensor	10,410	0,6400	4	3	117,972	9,277	---	---
	Volumetria	11,3525	0,005425	4	3				
Valtorre	Sensor	35,338	1,782	4	3	114,982	9,277	---	---
	Volumetria	34,935	0,0155	4	3				
Vittel	Sensor	9,723	0,3306	4	3	16,089	9,277	- 0,63	2,45
	Volumetria	9,910	0,02055	4	3				
Castello Finna	Sensor	87,633	1,3340	4	3	5,898	9,277	20,13	2,45
	Volumetria	75,060	0,2262	4	3				
Solán de Cabras	Sensor	11,230	0,3364	4	3	50,777	9,277	0,35	2,45
	Volumetria	11,128	0,006625	4	3				

Observando a tabela 26, verificou-se que, com um grau de confiança de 95% dos resultados das réplicas analisadas pelo sensor e por volumetria, as variâncias diferem significativamente ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), à excepção da amostra Castello Finna ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), sendo superior o valor da variância das concentrações de cloreto determinadas pelo sensor de massa.

Ainda pela análise da tabela anterior e de acordo com o teste t bilateral, constatou-se que as médias diferem significativamente na amostra de água Castello Finna ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$). Relativamente às amostras Vittel e Solan de Cabras, as médias não são significativamente diferentes ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$).

No caso das amostras S. Pellegrino, Castello, Acqua Panna e Valtorre, devido ao facto de os valores de concentração não apresentarem uma distribuição normal, foi feito o teste Mann-Whitney, que compara as medianas dos resultados. Pelos resultados do teste relativos às amostras S. Pellegrino e Valtorre, verificou-se que os resultados não diferem significativamente. No caso das amostras Castello e Acqua Panna, os resultados são significativamente diferentes. À amostra Saskia, por apresentar variâncias diferentes, foi aplicado também o teste Mann-Whitney, de onde se concluiu que as medianas são significativamente diferentes.

Nas figuras 14 e 15 comparam-se as médias das concentrações obtidas pelo sensor e por volumetria com os valores constantes do rótulo para cada água.

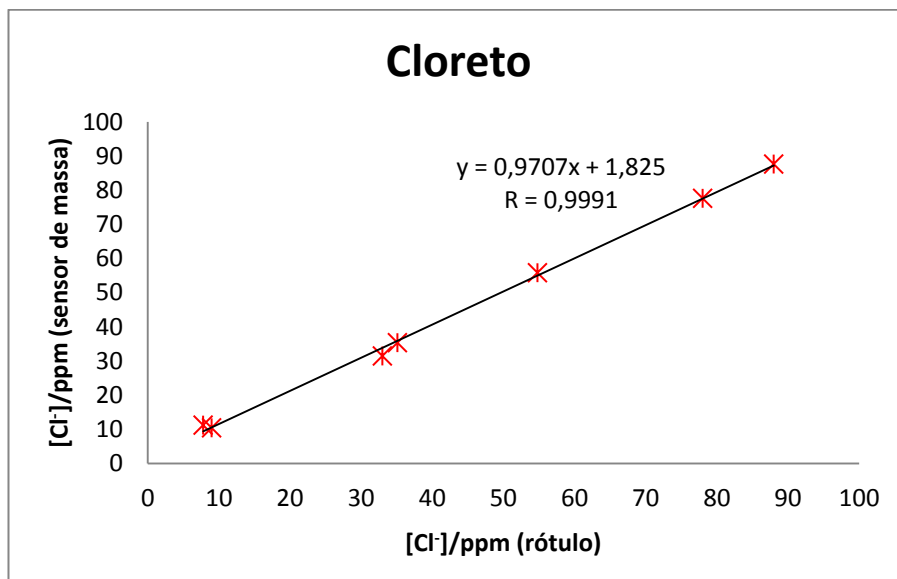


Figura 14 – Concentrações de cloreto calculadas pelo sensor de massa vs concentrações indicadas no rótulo.

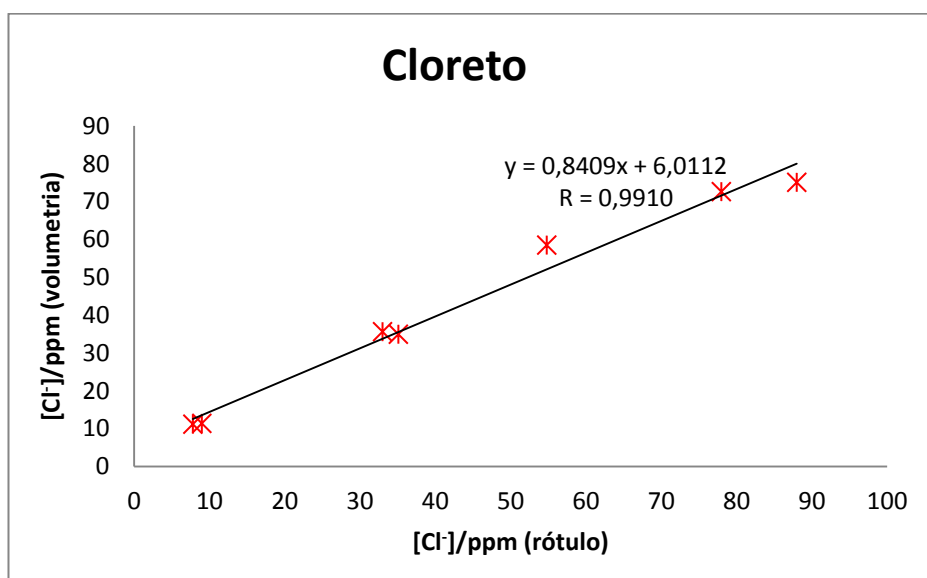


Figura 15 - Concentrações de cloreto calculadas por volumetria vs concentrações indicadas no rótulo.

Analisando os dados da figura 14, para a análise de cloreto, verifica-se que os parâmetros da recta estão dentro da situação ideal referida anteriormente.

De acordo com os dados das figuras 14 e 15, ainda para a análise de cloreto, o valor de R do gráfico da figura 15 é ligeiramente inferior ao do gráfico da figura 14. O valor da ordenada na origem e do declive do último gráfico sugerem que os valores de concentração obtidos por volumetria são inferiores aos do rótulo. No entanto, verifica-se, pela análise da tabela 24, que isto não é verdade em quatro de sete casos. Na verdade, não existe nenhuma tendência entre os valores das concentrações de cloreto obtidos por volumetria e os constantes do rótulo. Isto deve-se à dificuldade, nas análises volumétricas do cloreto, em determinar o ponto de viragem do indicador devido à ténue mudança de cor do mesmo.

9. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, é possível concluir que:

O $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$ interage com o íão sulfato de uma forma rápida e reversível, sendo que o sensor revestido com este composto leva aproximadamente 45s a dar uma resposta e 55s a recuperar até à frequência inicial, com um caudal de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$.

O cristal, tendo um revestimento do composto $\text{ZnPc}(\text{Tos})_8$, que provoca um abaixamento de frequência de 23,5 kHz, apresenta uma zona de calibração linear entre $2,018 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e $2,002 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ com uma sensibilidade de $85678 \text{ Hz dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e permite detectar concentrações de sulfato a partir de $4,240 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. O tempo de vida útil do sensor foi de 5 semanas, e assistiu-se a uma variação dos valores da sensibilidade do sensor ao longo do tempo, até que o cristal deixou de vibrar à sexta semana.

O estudo dos coeficientes de selectividade revelou que este sensor de massa responde a todos os aniões com sensibilidades que seguem a ordem: formato < fosfato < acetato < iodeto < fluoreto < nitrato < cloreto < sulfito < brometo < hidrogenocarbonato < sulfato.

De acordo com os resultados das análises de oito águas de mesa, concluiu-se que os valores constantes do rótulo para as concentrações de sulfato e cloreto estão, para todas as amostras, compreendidos no intervalo de confiança em torno da média ($\alpha=0,05$) obtida com o sensor.

Comparando os valores obtidos nas análises realizadas com o sensor com os obtidos por volumetria, conclui-se que não se pode dizer que um dos métodos conduza a resultados, para o sulfato, mais precisos do que o outro, mas que os valores obtidos por volumetria são sistematicamente inferiores aos do rótulo e inferiores aos obtidos pelo sensor, atribuindo-se esta diferença a perdas sistemáticas do precipitado de sulfato de bário.

Relativamente à análise do cloreto, pode dizer-se que as análises por volumetria conduzem a resultados mais precisos do que as análises pelo sensor de massa. No entanto, os resultados obtidos pelo sensor de massa são mais concordantes com os valores que constam do rótulo das amostras. Tal facto não se verifica se se comparar os resultados obtidos por volumetria com as constantes do rótulo, o que se atribui à dificuldade em detectar o ponto de viragem do indicador nas análises volumétricas, devido à ténue mudança de cor.

10. REFERÊNCIAS

1. Gonçalves, M.L.S.S. (1996). Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa, 3ª Edition, (Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian).
2. Hui, Y.H. (2006). Food Biochemistry & Food Processing, 1ª Edition, (Iowa: Blackwell Publishing).
3. Petraccia, L., Liberati, G., Giuseppe Masciullo, S., Grassi, M., and Fraioli, A. (2006). Water, mineral waters and health. *Clinical Nutrition* 25, 377-385.
4. van Staden, J.F., and Taljaard, R.E. (1996). Determination of sulphate in natural waters and industrial effluents by sequential injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 331, 271-280.
5. Marshall, W.J., Bangert, S.K. (2008). Clinical Chemistry, 6ª Edition, (Londres: Mosby Elsevier).
6. Oss, V., Jan, C. (2008). The properties of water and their role in colloidal and biological systems. , Volume 16, (Amsterdam: Elsevier).
7. Albertini, M.C., Dachà, M., Teodori, L., Conti, M. E. (2007). Drinking mineral waters: biochemical effects and health implications – the state-of-the-art. *Int. J. Environmental Health* 1, 153-169.
8. Lourenço, C., Ribeiro, L., and Cruz, J. (2010). Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 362-372.
9. Van der Aa, M. (2003). Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards. *Environ. Geol.* 44, 554-563.
10. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31980L0777:PT:HTML>. (acedido em Outubro de 2011)
11. <http://www.benessere.com/terme/acqua/index.html>. (acedido em Outubro de 2011)
12. http://www.benessere.com/terme/acqua/a_solfate.htm. (acedido em Outubro de 2011)
13. Nasuti, C., Gabbianelli, R., Cantalamessa, F., Falcioni, G. (2004). Erythrocyte plasma membrane perturbations in rats fed a cholesterol-rich diet: effect of drinking sulphurous mineral water. *Ann. Nutr. Metab.* 768, 1-7.

14. Salami, A., Dellepiane, M., Crippa, B., Mora, F., Guastini, L., Jankowska, B., and Mora, R. (2008). Sulphurous water inhalations in the prophylaxis of recurrent upper respiratory tract infections. *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology* 72, 1717-1722.
15. Frosch, W.A. (2007). Taking the waters - springs, wells and spas. *The FASEB J.* 21, 1948-1950.
16. Salami, A., Dellepiane, M., Strinati, F., Guastini, L., Mora, R. (2010). Sulphurous thermal water inhalations in the treatment of chronic rhinosinusitis. *Rhinology* 48, 71-76.
17. Cicchella, D., Albanese, S., De Vivo, B., Dinelli, E., Giaccio, L., Lima, A., and Valera, P. (2010). Trace elements and ions in Italian bottled mineral waters: Identification of anomalous values and human health related effects. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 336-349.
18. WHO (2002). Water and health in Europe. WHO Regional Publications European Series 93.
19. Benedetti, S., Benvenuti, F., Nappi, G., Fortunati, N.A., Marino, L., Aureli, T., De Luca, S., Pagliarani, S., and Canestrari, F. (2007). Antioxidative effects of sulfurous mineral water: protection against lipid and protein oxidation. *Eur J Clin Nutr* 63, 106-112.
20. Albertini, M.C., Teodori, L., Accorsi, A., Soukri, A., Campanella, L., Baldoni, F., and Dachà, M. (2008). Sulphurous mineral water oral therapy: Effects on erythrocyte metabolism. *Food and Chemical Toxicology* 46, 3343-3350.
21. Beinert, H. (2000). A tribute to sulfur. *Eur J Biochem.* 267, 5657-5664.
22. Heizer, H.D., et al (1997). Intestinal Effects of Sulfate in Drinking Water on Normal Human Subjects. *Digestive Diseases and Sciences* 42, 1055-1061.
23. Toussaint, C., Peuchant, E., Courtes, C., Jensen, R. and Canellas, J. (1988). Role d'une eau sulfurée calcique et magnésienne sur l'élimination du cholestérol chez le rat. *Archives Internationales de Physiologie de Biochimie et de Biophysique* 96, 89-100.
24. Toussaint, C., Peuchant, E., Nguyen, B.C., Jensen, R. and Canellas, J. (1986). Influence of calcic and magnesic sulphurous thermal water on the metabolism of lipoproteins in the rat. *Archives Internationales de Physiologie de Biochimie et de Biophysique* 94.
25. Komarnisky, L.A., Christopherson, R.J., and Basu, T.K. (2003). Sulfur: its clinical and toxicologic aspects. *Nutrition* 19, 54-61.

26. Small, H., Stevens, T.S., and Bauman, W.C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.* **47**, 1801-1809.
27. Colea, D.E.C., Landry, D.A. (1985). Determination of inorganic sulfate in human saliva and sweat by controlled-flow anion chromatography: Normal values in adult humans *J. Chromatogr.* **337**, 267-278.
28. Gjerde, D.T., Fritz, J.S., Schmuckler, G. (1979). Anion chromatography with low-conductivity eluents *J. Chromatogr.* **186**, 509-519.
29. Morales, J.A., de Graterol, L.S., and Mesa, J. (2000). Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography. *J. Chromatogr.* **884**, 185-190.
30. Mosko, J.A. (1984). Automated Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography. *Anal. Chem.* **56**, 629-633.
31. Gjerde, D.T., Fritz, J.S. (2000). *Ion Chromatography*, 3^a Edition, (Wiley-VCH).
32. Bühlmann, P., Pretsch, E., and Bakker, E. (1998). Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chemical Reviews* **98**, 1593-1688.
33. Berrocal, M.J., Cruz, A., Badr, I.H.A., and Bachas, L.G. (2000). Tripodal Ionophore with Sulfate Recognition Properties for Anion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.* **72**, 5295-5299.
34. Morigi, M., Scavetta, E., Berrettoni, M., Giorgetti, M., and Tonelli, D. (2001). Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites. *Anal. Chim. Acta* **439**, 265-272.
35. Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D., Thomas, M. (2002). *Vogel - Análise Química Quantitativa*, 6^a Edition, (LTC Editora).
36. Prada, S.M., Guekezian, M., and Suárez-Iha, M.E.V. (1996). Alternative indirect method for sulfate determination in natural samples. *Anal. Chim. Acta* **329**, 197-202.
37. Tabatabai, M.A. (1974). A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environmental Letters* **7**, 237-243.
38. Cabrera, L.C., Baumgarten, M. G. Z., Niencheski, L. F. H., Spengler, Â. (2006). Adaptação do método turbidimétrico para a análise de sulfato em amostras de águas estuarinas e marinhas. *Vetor* **16**, 7-10.

39. (1967). Turbidimetric Method for Sulfate - Standard Methods for the Examinations of Water and Waste Water, Volume 3, (New York: American Public Health Organization).
40. Coleman, R.L., Shults, W.D., Kelley, M.T., and Dean, J.A. (1972). Turbidimetry via parallel photometric analysis. Determination of sulfate. *Anal. Chem.* **44**, 1031-1034.
41. Eun, H., Umezawa, Y. (1998). Sulfate ion sensing based on a quartz-crystal microbalance immobilized with barium sulfate crystals grown on a self-assembled monolayer of phosphorylated 11-mercapto-1-undecanol. *Anal. Chim. Acta* **375**, 155-165.
42. Fung, Y.S., Wong, C.C.W., Choy, J.T.S., Sze, K.L. (2008). Determination of sulphate in water by flow-injection analysis with electrode-separated piezoelectric quartz crystal sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **130**, 551–560.
43. Cattrall, R.W. (1997). Chemical sensors, Volume 52, (Melbourne: Oxford Chemistry Primers).
44. Varela, H., Malta, M., Torresi, R.M. (2000). Técnicas *in situ* de baixo custo em electroquímica: a microbalança de cristal de quartzo. *Química Nova* **23**, 664-679.
45. Harbecka, M., Erbahara, D. D., Gürola, I. , Musluoglua, E., Ahsena, V. , Öztürka, Z. Z. (2010). Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical* **150**, 346-354.
46. Wu, D.H., Tsai, Y.J., and Yen, Y.T. (2003). Robust design of quartz crystal microbalance using finite element and Taguchi method. *Sensors and Actuators B: Chemical* **92**, 337-344.
47. Buck, R.P., Lindner, E., Kutner, W., Inzelt, G. (2004). Piezoelectric Chemical Sensors. *Pure Appl. Chem.* **76**, 1139 - 1160.
48. O’Sullivan, C.K., and Guilbault, G.G. (1999). Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. *Biosensors and Bioelectronics* **14**, 663-670.
49. Gomes, M.T.S.R., Nogueira, P.S.T., and Oliveira, J.A.B.P. (2000). Quantification of CO₂, SO₂, NH₃, and H₂S with a single coated piezoelectric quartz crystal. *Sensors and Actuators B: Chemical* **68**, 218-222.
50. MacFarland, D.K., Hardin, C.M., Lowe, M.J. (2000). A Phthalocyanine Synthesis Group Project for General Chemistry. *J. Chem. Educ.* **77**, 1484.
51. Snow, W., Barger, W. R. (1992). Phthalocyanine films in chemical sensors. *Phthalocyanines Properties and Applications* **5**, 341.

52. Schünemann, C., Elschner, C., Levin, A.A., Levichkova, M., Leo, K., and Riede, M. (2011). Zinc phthalocyanine — Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology. *Thin Solid Films* 519, 3939-3945.
53. Schiebaum, K.D., Zhou, R., Knecht, S., Dieing, R., Hanack, M., and Göpel, W. (1995). The interaction of transition metal phthalocyanines with organic molecules: a quartz-microbalance study. *Sensors and Actuators B: Chemical* 24, 69-71.
54. Öztürk, Z.Z., Zhou, R., Weimar, U., Ahsen, V., Bekaroglu, Ö., and Göpel, W. (1995). Soluble phthalocyanines for the detection of organic solvents: thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers. *Sensors and Actuators B: Chemical* 26, 208-212.
55. Miller, J.N., Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 5th Edition, (Harlow: Pearson Prentice Hall).